FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

N° d'ordre :

THÈSES

présentées
à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir
le titre de Docteur-Ingénieur

par

Michel THEVENIN
Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude expérimentale de l'oxydation du Sodium et du Potassium.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 octobre 1967 devant la Commission d'Examen

MM. J. BYÉ — *Président*
R. WEY, A. HATTERER — *Examinateurs*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

N° d'ordre :

THÈSES

présentées
à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir
le titre de Docteur-Ingénieur

par

Michel THEVENIN
Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude expérimentale de l'oxydation du Sodium et du Potassium.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 octobre 1967 devant la Commission d'Examen

MM. J. BYÉ *Président*
R. WEY, A. HATTERER } *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

Faculté des Sciences

- - - - - -

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT Mlle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H.WEISS, Et. WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférence Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mlle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mlle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique

J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J, PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	P.S.C.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mathématiques
P. CARTIER	T.	Mathématiques M.P.C.
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	P.S.C.	Physique mathématique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères Industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique

J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
R. OMNES	P.S.C.	Physique théorique
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie

Professeurs associés :

S.R. DE GROOT	Physique nucléaire
K. VESELY	Physicochimie macromoléculaire

Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Chr.	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
J. WEIL	Chimie biologique
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
D. FOATA	Mathématiques
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique

Maîtres de Conférences associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques
R.A. MASSY WESTROPP	Chimie organique
J. FUTAK	Botanique

Secrétaire : G. SAINT-PE

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur A. HATTERER

en respectueux hommage

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1963 à 1967 au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, sous la direction de Monsieur le Professeur A. HATTERER.

Il m'est agréable de pouvoir exprimer ici ma profonde reconnaissance à mon Maître pour l'intérêt constant et la sollicitude avec lesquels il a suivi mes recherches et pour les conseils qu'il m'a toujours prodigués.

Ce travail a été réalisé grâce à l'appui matériel et technique du Commissariat à l'Energie Atomique et de la Faculté des Sciences de Strasbourg. Que les Directions de ces organismes et de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus sincères.

Je tiens à remercier également Monsieur le Professeur R. WEY et ses collaborateurs pour les diagrammes de diffraction des rayons X que je dois à leur obligeance.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à mes camarades de Laboratoire pour leur esprit d'équipe, à Messieurs LAPLANCHE, MEYER et LIDOLFF pour leur collaboration technique et aux Secrétaires du service, Madame CAPLE et Mademoiselle RIEDMULLER, pour leur dévouement.

Que Messieurs les Professeurs J. BYE, R. WEY et A. HATTERER trouvent ici l'expression de toute ma gratitude pour avoir bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail.

INTRODUCTION

Depuis peu, les métaux alcalins suscitent un intérêt théorique et pratique croissant, surtout pour des recherches variées sur le transfert et la conversion d'énergie.

Connue depuis GAY-LUSSAC et THENARD (1), l'oxydation de ces éléments des plus électropositifs a été étudiée surtout pour l'obtention des oxydes dans des conditions variées. Par la suite, on peut citer les travaux de RENGADE (2), de JOANNIS (3) et de FORCRAND (4), qui observent la formation de Na_2O et Na_2O_2, sans préciser la pureté des réactifs.

Plus récemment, un certain nombre de chercheurs ont apporté des précisions sur l'oxydation du sodium. Ainsi CATHCART (5) montre qu'il est possible d'obtenir des films d'oxydes protecteurs à basse température (194°K). D'après la vitesse de réaction, le degré de protection dépend de la température. ANDERSON et CLARK (6) observent également un oxyde protecteur à 90°K et 195°K. Il se forme NaO_2 dans l'oxygène très pur et Na_2O en présence de traces d'azote. L'oxyde Na_2O apparaît aussi dans le mélange oxygène-argon selon ADDISON (7).

Par contre, HABER et SACHSE (8) en ajoutant de l'azote, de l'argon ou de l'hélium à l'oxygène, sous une pression de 10^{-1} à 10^{-2} Torr obtiennent NaO_2. D'autre part, selon MOYER (9-10), quelques v.p.m. d'azote augmenteraient la vitesse d'oxydation.

LONGTON (11) s'intéresse à la présence d'humidité dans l'oxygène et détermine un rapport pO_2/pH_2O égal à 5.10^3, au-dessus duquel la réaction n'est pas détectable, même à 550°C, alors qu'avec un rapport inférieur à 7.10^3, la réactivité est notable à 105°C. Il existe un domaine intermédiaire compris entre 9.10^3 et 4.10^5, où la réaction n'est mesurable qu'à partir de la température

...

d'ignition, et suit une loi parabolique. Avec TYZACK et STEELE (12), il examine l'oxydation à pression constante de 0 à 700 Torr, et de 25 à 400°C. En dessous de la température d'ignition (Ti), la vitesse n'étant pas mesurable, il est préférable d'observer, en fonction de la pression, la variation de Ti qui passe par un minimum de 260°C pour 250 à 600 Torr.

La pureté du métal peut également jouer un rôle important. Ainsi HOWLAND et EPSTEIN (13) prouvent que le sodium distillé s'oxyde moins vite que le métal filtré, dans un oxygène à 30 % d'humidité relative. La différence de vitesse diminue au voisinage du point de fusion de l'alcalin.

Enfin, BESSON et TOUZAIN (14) étudient l'oxydation de 40 à 400 Torr. La cinétique est représentée par l'expression $(\triangle m)^n = KPt$ reliant la consommation d'oxygène en moles/cm^2 à la pression et au temps. L'exposant n, indépendant de P, varie de 1 à 3, suivant la température.

En ce qui concerne l'oxydation du potassium, après BEKETOV (15) et BONNSDORF (16), il faut citer LUPTON (17) qui met en évidence différents stades et constate que l'air sec réagit mal, en accord ainsi avec HOLT et SIMS (18).

Plus récemment, KRAUS et WHYTE (19) montrent que le produit primaire de l'oxydation est K_2O_2 et GIBSON (20) indique des points d'attaque particuliers dans l'oxydation lente.

Par ailleurs, LONGTON (21) s'intéresse plus particulièrement à la température d'ignition du métal dans l'oxygène à 10 vpm d'eau pour des pressions d'oxygène variables. Ainsi, en-dessous de 182°C, il signale que l'oxydation n'est pas mesurable.

D'autre part, CATHCART et SMITH (22) cherchent à déterminer le degré de protection des films d'oxyde. A -50°C et -79°C, l'épaisseur de la couche d'oxyde atteint 100 Å, après 70 jours, et semble être protectrice, alors qu'au-dessus de -20°C, les vitesses

...

d'oxydation trop élevées ne sont plus mesurables avec leur technique manométrique.

BESSON et TOUZAIN (23), en étudiant l'influence de la température sur la vitesse d'oxydation du potassium par l'oxygène séché sur P_4O_{10}, indiquent la formation de K_2O_2, suivant la loi $(\Delta m)^n = KPt$, l'exposant n variant de 1 à 3 avec la température, la valeur la plus élevée se situant au voisinage du point de fusion.

L'oxydation des alliages Na - K ne paraît pas avoir retenu beaucoup l'attention des chercheurs. On peut citer BESSON et TOUZAIN (24) qui se sont intéressés à la détermination des températures d'inflammation et d'ignition des alliages, alors qu'INALL (25) utilise un mélange NaK pour mesurer l'efficacité du séchage des gaz par barbottage dans le sodium fondu.

Enfin, un certain nombre de travaux effectués sur l'oxydation des métaux alcalins en solution dans l'ammoniac liquide (2 - 3 - 19 - 26), ou à l'état d'amalgames (27 - 28 - 29 - 30), montrent que le potassium se peroxyde facilement en donnant K_2O_2, alors que le sodium s'oxyde en Na_2O, par action de l'oxygène ou de l'air sec. D'ailleurs la formation de K_2O_2, et éventuellement de KO_2, peut conduire à des réactions explosives avec le potassium métallique (31 - 32 - 33 - 34 - 35).

Malgré ces recherches, les aspects physico-chimiques de la corrosion dite "sèche" restent assez mal connus et, seuls les derniers travaux semblent attacher une certaine importance à la composition des gaz et des solides engagés.

Il a paru intéressant de reprendre l'étude expérimentale de l'oxydation du sodium et du potassium pour compléter des données encore incomplètes et parfois contradictoires.

Différentes techniques sont mises au point pour permettre l'étude d'un certain nombre de facteurs conditionnant la cinétique d'oxydation du sodium et du potassium. L'intérêt principal est

...

porté sur l'influence de traces d'eau dans l'atmosphère oxydante. Mais on met également en évidence l'importance de la température et de la pression totale ou partielle de l'oxygène.

Le présent exposé résume environ quatre ans de recherches ayant fait l'objet de 3 publications (36 - 37 - 38). Il adopte le plan suivant :

1. Données théoriques

    11. Oxydes de sodium et de potassium

    12. Calculs thermodynamiques

    13. Considérations cinétiques

2. Conditions expérimentales

    21. Réactifs et produits : analyses - conditionnement

        21.1 Métaux alcalins

            211.1 Origine

            211.2 Purification

                a) Distillation sous pression réduite
                b) Filtration sous atmosphère inerte

            211.3 Alliages des métaux alcalins

                a) Sodium - potassium
                b) Potassium - calcium

            211.4 Analyse des métaux alcalins

                a) Spectrophotométrie de flamme
                b) Acidimétrie
                c) Amalgamation
                d) Rayons X

        21.2 Oxygène

            212.1 Préparation et purification ...

212.2 Contrôle de la teneur en eau

a) Hygrométrie électrolytique

- dosage continu
- dosage discontinu

b) Pile galvanique

c) Chromatographie en phase gazeuse

212.3 Détermination de la teneur en hydrogène

a) Calorimétrie

b) Chromatographie en phase gazeuse

22. Techniques d'étude cinétique

22.1 Manométrie différentielle

22.2 Thermogravimétrie

222.1 Différentielle

222.2 Selon Mac-Bain

3. Données nouvelles

31. Résultats

31.1 Thermogravimétrie différentielle

31.2 Manométrie

31.3 Thermogravimétrie selon Mac-Bain

313.1 Sans circulation des gaz

313.2 Avec circulation des gaz

31.4 Produits d'oxydation

32. Mécanismes

Discussion - Conclusion.

...

1. DONNEES THEORIQUES

Avant de commencer une étude cinétique de l'oxydation, il paraît intéressant de rappeler les modes d'obtention, les stabilités et les caractéristiques cristallographiques des composés oxygénés susceptibles de se former. Il faut également examiner les possibilités thermodynamiques des principales réactions envisageables.

11. Oxydes de sodium et potassium

Pour le sodium, l'existence de Na_2O, Na_2O_2, NaO_2 et NaO_3 est prouvée (39 - 40). Le protoxyde Na_2O se forme par oxydation directe du métal, en présence d'air au voisinage de 100°C. Cet oxyde peut s'obtenir très pur avec un défaut d'oxygène, le métal libre en excès étant éliminé par distillation. Les autres modes de préparation font appel à des réductions et ne sont pas liés directement à l'oxydation.

L'oxyde blanc à froid et jaune à chaud est stable à haute température (1 300°C) et fond à 920°C. Il peut s'oxyder en présence d'oxygène au dessus de 150°C. Il est donc stable dans nos conditions expérimentales au voisinage de la température ambiante.

La structure de Na_2O est du type antifluorite (41) dans laquelle les oxygènes forment un assemblage compact, cubique à faces centrées. Les cations occupent les lacunes tétraédriques. L'étude aux rayons X est dûe à ZINTL et BAUMBACH (42).

Le peroxyde Na_2O_2 s'obtient en général par oxydation, dans l'air ou l'oxygène de l'oxyde Na_2O à 300°C, en opérant en plusieurs étapes ou sous pression de 12 atmosphères. L'oxydation du sodium en amalgame ou dans l'ammoniac liquide conduit également à Na_2O_2.

Ce composé blanc à froid et jaune à chaud, peu stable perd de l'oxygène dès 280°C. ...

Le peroxyde Na_2O_2 est hexagonal (43)(a = 6,736 Å c = 4,469 Å) avec un diagramme de poudre dû à FOPPL (44).

Depuis 1947 (45), on connaît l'hyperoxyde NaO_2 qui se forme par oxydation rapide du sodium dans l'ammoniac liquide, ou par action de l'oxygène sous 280 atm. sur l'oxyde à 490°C.

Ce produit paramagnétique, jaune à température ordinaire et très hygroscopique, se décompose dès 100°C dans l'oxygène sec.

La variété de NaO_2 stable à 25°C est cubique à faces centrées, du type NaCl (46). Les ions O_2^- à symétrie sphérique tournent librement et leur existence est démontrée par l'étude aux rayons X (47).

On peut également citer un ozonide NaO_3 qui ne s'obtient pas par synthèse directe, mais par action de l'ozone sur la soude caustique anhydre. L'ozonide est alors extrait par l'ammoniac liquide. Très peu stable, il se décompose à température ordinaire en libérant de l'oxygène.

Dans le cas du potassium, les mêmes oxydes sont connus (35 - 48). Le moins riche en oxygène, l'oxyde K_2O encore appelé protoxyde nécessite pour son obtention des conditions ménagées. La pression d'oxygène ne doit pas dépasser 40 Torr avec un excès de métal (2) qui est éliminé par distillation (49).

Le produit obtenu est pulvérulent, blanc à froid et jaune à 250°C ; il brunit sous l'action de la lumière.

Thermiquement moins stable que Na_2O, il se décompose vers 400°C, en libérant du potassium et du peroxyde (50) et en commençant à se vaporiser (51).

L'oxyde de potassium K_2O possède une structure analogue à Na_2O et le roentgoengramme DEBYE-SCHERRER est établi par ZINTL, HARDER et DAUTH (52).

...

Le peroxyde K_2O_2 n'est bien connu que depuis les travaux de JOANNIS (3), oxydant le potassium dans l'ammoniac liquide. Il apparaît également par simple chauffage de l'hyperoxyde sous pression réduite.

Le solide blanc, obtenu, commence à se dissocier au-dessus de son point de fusion à 490°C et sa pression de dissociation atteint 2 Torr à 510°C. Il cristallise dans le système orthorhombique ($a = 6{,}73$ Å - $b = 7{,}00$ Å - $c = 6{,}48$ Å). Le diagramme X est publié par FOPPL (43).

L'hyperoxyde KO_2 s'obtient par action de l'air sur le peroxyde dès la température ordinaire ou par celle d'un excès d'oxygène sur le métal, éventuellement dans l'ammoniac liquide à - 50°C.

Ce composé paramagnétique, jaune, a un point de fusion mal défini à environ 400°C (35). Au-dessus de 300°C, KO_2 se décompose en peroxyde et oxygène.

La structure de KO_2 est quadratique, isotype de CaC_2 pour la variété α stable à basse température, les ions O_2^- étant parallèles à la direction c. Au-dessus de - 75°C, il apparaît une forme β de structure cubique avec des ions O_2^- à symétrie sphérique (53).

Comme pour le sodium, il existe un ozonide KO_3, préparé par action de l'ozone sur la potasse caustique anhydre. Enfin, on a longtemps indiqué l'existence d'un trioxyde K_2O_3, mis en évidence par JOANNIS (3), puis HOLT et SIMS (18). Mais KRAUS et WHYTE (19), puis KAZARNOVSKII et RAIKHSHTEIN (54), d'après la pression de dissociation de KO_2, montrent qu'il s'agit d'un mélange $K_2O_2 + KO_2$.

Par ailleurs, les différents diagrammes DEBYE-SCHERRER, représentés figures 1 et 1b, permettront l'identification des phases cristallisées en quantité suffisante dans les produits d'oxydation.

...

Fig. 1

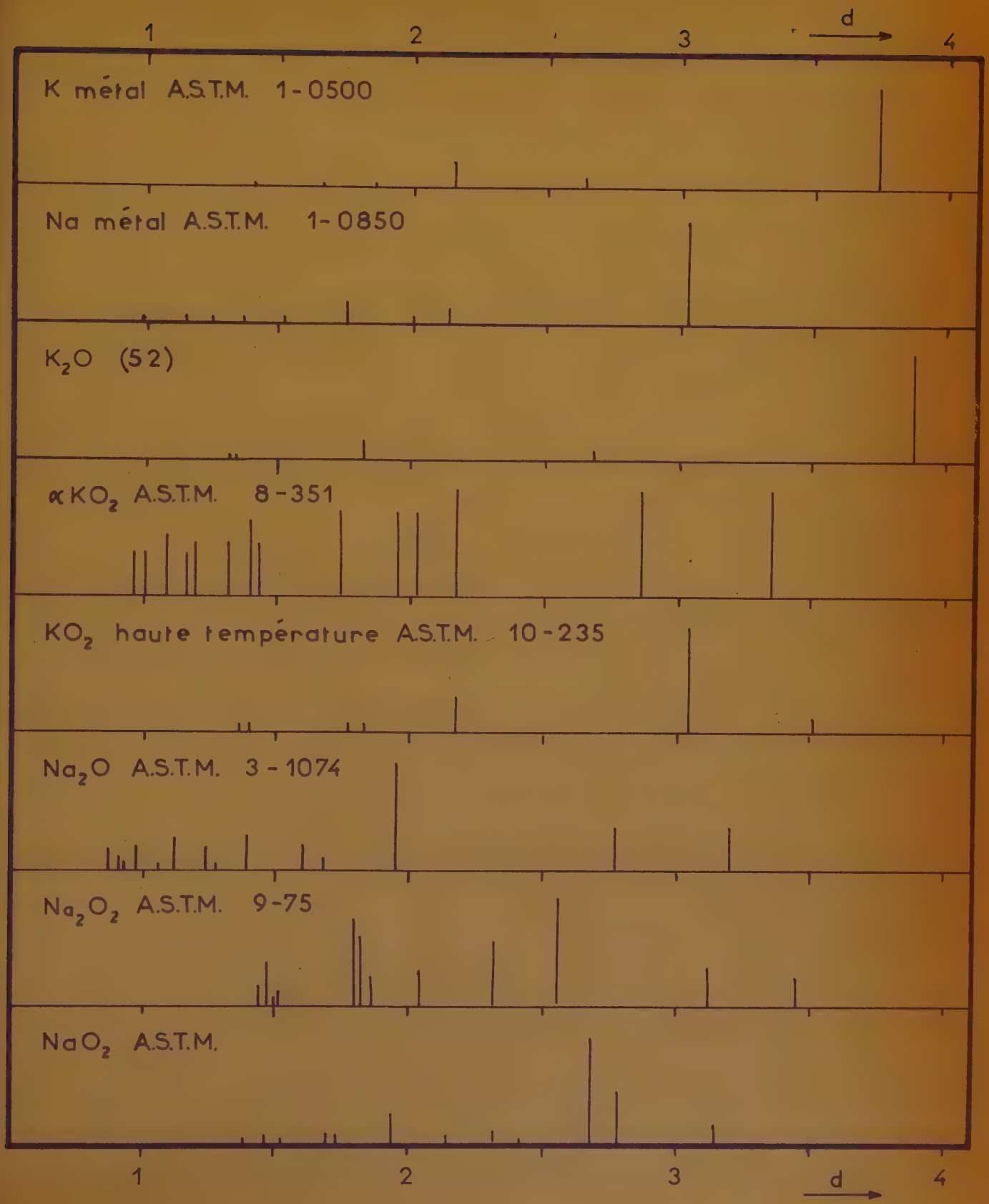
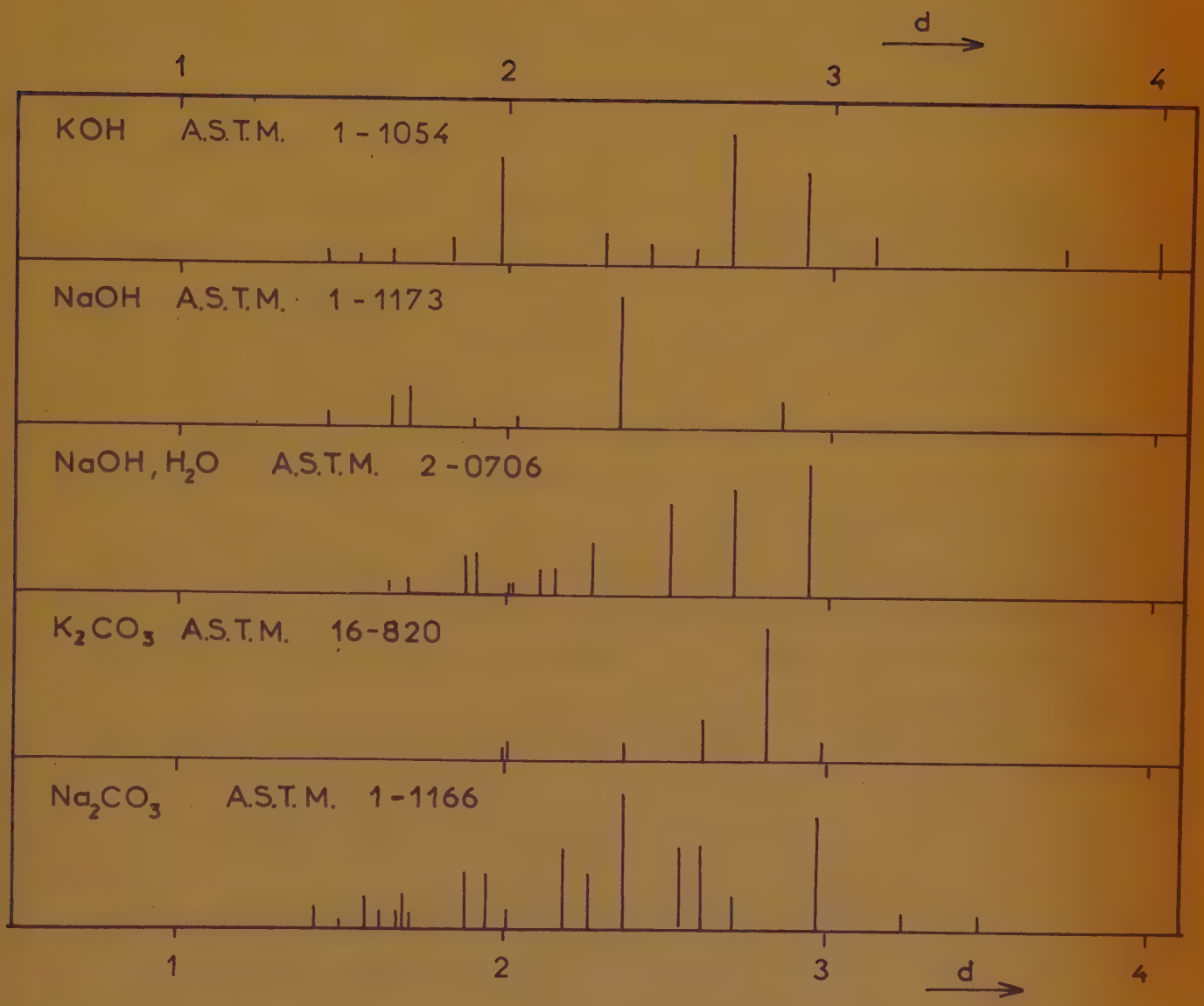

1
2
3
d
4
K métal A.S.T.M. 1-0500
Na métal A.S.T.M. 1-0850
K_2O (52)
αKO_2 A.S.T.M. 8-351
KO_2 haute température A.S.T.M. 10-235
Na_2O A.S.T.M. 3-1074
Na_2O_2 A.S.T.M. 9-75
NaO_2 A.S.T.M.
1
2
3
d
4

Fig. 1 bis


d
1
2
3
4
KOH A.S.T.M. 1 - 1054
NaOH A.S.T.M. 1 - 1173
NaOH, H_2O A.S.T.M. 2 - 0706
K_2CO_3 A.S.T.M. 16-820
Na_2CO_3 A.S.T.M. 1 - 1166
1
2
3
d
4

12 Calculs thermodynamiques

Les données thermodynamiques relevées dans des ouvrages généraux (55 - 56 - 57 - 58) ou des mémoires originaux permettent de calculer quelques variations d'enthalpies libres à diverses températures pour des réactions susceptibles d'intervenir dans l'oxydation des métaux alcalins. Les valeurs correspondant aux réactions avec l'eau, l'hydrogène et l'oxygène sont réunies dans le tableau I et représentées figure 2.

La variation d'enthalpie libre standard $\Delta G^{\circ}_{T} = \Delta H^{\circ}_{T} - T\Delta S^{\circ}$ est représentée en fonction de la température pour les réactions supposées réversibles. Ces valeurs montrent que la formation des monoxydes, peroxydes et superoxydes est thermodynamiquement possible, dans des conditions standards.

Le produit final de la réaction d'oxydation peut donc être un mélange de ces composés.

Mais, en fait, la pression d'oxygène utilisée est inférieure à 1 atmosphère. La loi d'action de masse permet d'obtenir les diagrammes de variation d'enthalpie libre sous une pression donnée ΔG^{P}_{T} à partir des diagrammes des données standards ΔG°_{T} .

Ainsi, pour la plupart des réactions considérées (Tableau I) avec un seul réactif gazeux on peut écrire :

$$\Delta G^{P}_{T} = \Delta G^{\circ}_{T} + RT\,\Delta n \,\mathrm{Log}\, p_{O_2}$$

Avec $\Delta n = -1$, cette expression devient :

$$\Delta G^{P}_{T} = \Delta G^{\circ}_{T} - 4{,}57\ T \log p_{O_2}$$

Pour $p_{O_2} = 0{,}2$ atm. et à 300°K

$$- 4{,}57\ T \log p_{O_2} \fallingdotseq + 1 \text{ kcal.}$$

...

TABLEAU I

REACTION	△ G kcal				
	298°K	400°K	600°K	800°K	1000°K
$4\ Na_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\ Na_2O_{(s)}$		- 173,0	- 159,0	- 145,0	- 131,5
$4\ K_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\ K_2O_{(s)}$		- 147,0	- 133,0	- 119,1	- 105,3
$2\ Na_2O_{(s)} \longrightarrow Na_2O_2(s) + 2\ Na_{(s)}$	+ 78,1				
$2\ K_2O_{(s)} \longrightarrow K_2O_2(s) + 2\ K_{(s)}$	+ 51,3				
$2\ Na_2O_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\ Na_2O_2(s)$	- 30,9				
$2\ K_2O_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\ K_2O_2\ (s)$	- 50,9				
$Na_2O_2(s) + O_{2(g)} \longrightarrow 2\ NaO_2(s)$	+ 1,6				
$K_2O_2(s) + O_{2(g)} \longrightarrow 2\ KO_2\ (s)$	- 9,98				
$2\ K_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow K_2O_2\ (g)$	- 102,3				
$2\ Na_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow Na_2O_2(s)$	- 105,4		- 92,8		
$Na_{(s)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow NaOH_{(s)} + 1/2\ H_{2(g)}$	- 34,6		- 35,2		
$2\ Na_{(s)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ NaH_{(s)}$	- 15,8		- 3,8		
$2\ K_{(s)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ KH_{(s)}$	- 16,2		- 4,1		

Cette faible variation d'enthalpie libre est de l'ordre de grandeur de la précision des calculs et ne modifie pas les possibilités d'oxydation.

D'autre part, en présence d'eau, on risque la formation d'hydroxyde alcalin et d'hydrogène puis d'hydrure. Pour KOH, certaines grandeurs thermodynamiques sont inconnues. D'après la position des courbes relatives aux hydrures, ces composés seraient stables jusqu'à 400°C environ, sous une pression d'hydrogène de 1 atmosphère (fig.2). Mais, sous pression réduite, ADDISON, PULHAM et ROY (59) constatent une décomposition dès 100°C et une solubilité partielle de l'hydrogène dans le sodium liquide. La pression de dissociation à 250°C est de 0,97 Torr s'il y a moins de 0,3 % de NaH alors qu'elle atteint 1 Torr avec 60 %.

Le calcul des variations d'enthalpies libres pour la formation de traces de composés, en tenant compte de faibles proportions de réactifs (pressions partielles de gaz ou concentration de soluté) , ne peut être effectué faute de données numériques.

13. Considérations cinétiques

L'oxydation des métaux alcalins par l'oxygène relève de la cinétique hétérogène. Les réactions mises en jeu sont essentiellement de deux types :

$$A_{sol.} + B_{gaz} \longrightarrow C_{sol.} \quad \text{avec l'oxygène}$$

$$A_{sol.} + B_{gaz} \longrightarrow C_{sol.} + D_{gaz} \quad \text{avec l'eau}$$

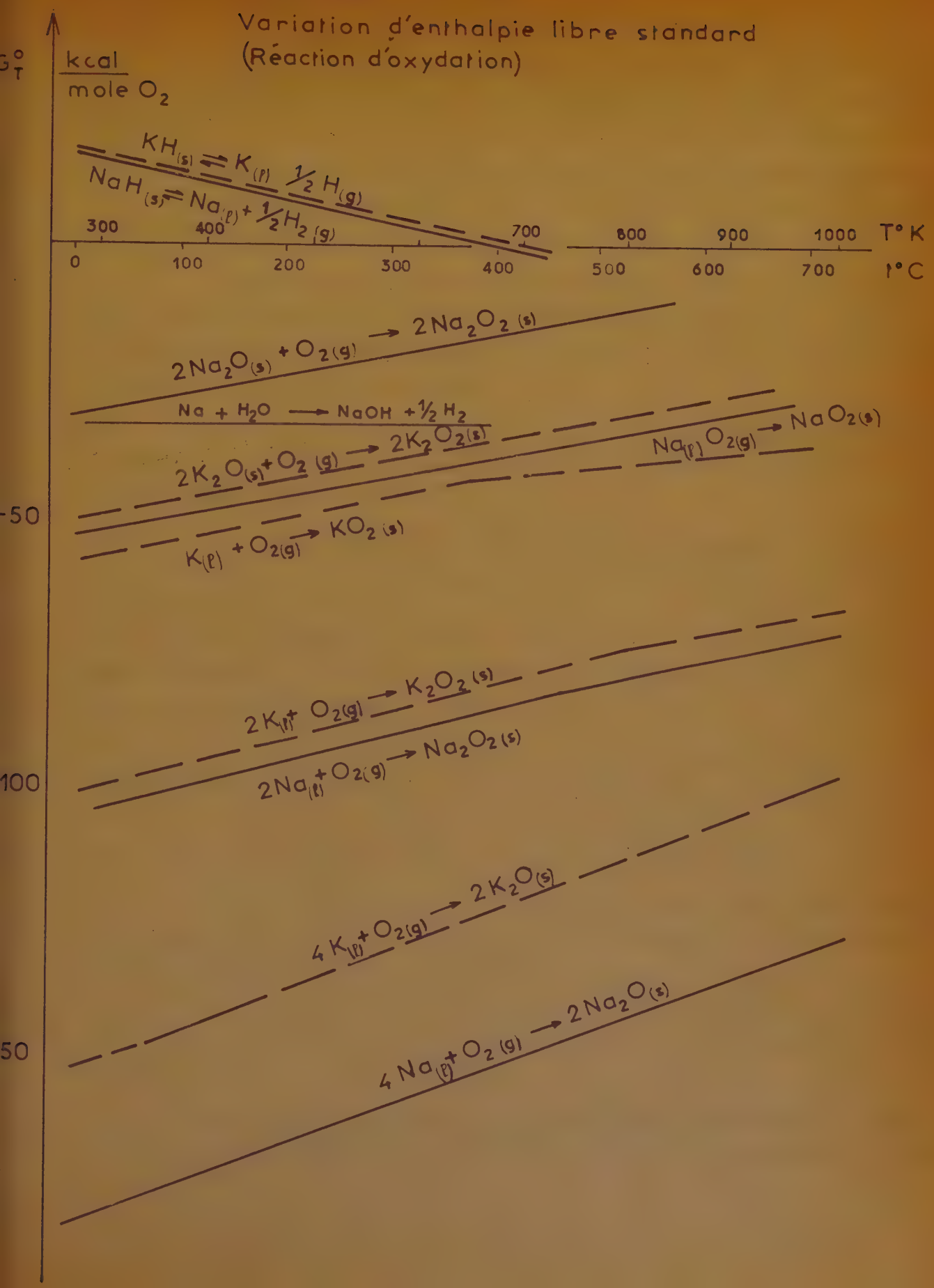
Suivant l'épaisseur de la pellicule du produit formé, on distingue :

- l'adsorption qui est une fixation quasi instantanée, réversible ou non, d'oxygène sur la surface,
- l'oxydation discontinue ou germinative, se produisant dans des conditions ménagées.

...

Figure 2

Variation d'enthalpie libre standard
(Réaction d'oxydation)



- les films minces de 30 à 1000 Å qui se subdivisent en films sub-interférentiels de 30 à 100 Å, incolores en lumière blanche et en films colorés interférentiels lorsque l'épaisseur dépasse 300 Å.

- les couches épaisses au-delà de 1 μ. Ces couches fréquemment rencontrées doivent se former pour les métaux alcalins puisque la réaction d'oxydation est vive aux températures élevées.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces films (épaisseur, adhérence, structure cristalline, texture, coefficient de diffusion, défauts de réseau, composition chimique) conditionneront les vitesses d'oxydation.

Dans des conditions isothermes et lorsque la pression d'oxygène est constante, les lois de l'oxydation se ramènent à trois types principaux (60).

Si y désigne la quantité, masse ou volume d'oxygène, fixée au cours d'une durée de réaction t, les lois seront de la forme $y = f(t)$.

- la loi linéaire $y = k_1 t$. Cette loi est suivie théoriquement par les métaux qui ont un coefficient d'expansion inférieur à l'unité, et en particulier par les métaux alcalins.

Ce coefficient d'expansion introduit par PILLING et BEDWORTH (61) est le rapport $\triangle$ du volume équivalent M'/p' du composé engendré (M' étant sa masse par équivalent - g et p' sa densité) à celui M/p du métal disparu, soit $\triangle = \frac{M'p}{Mp'}$

- la loi parabolique $y^2 = k_2 t + C$ qui concerne la croissance des couches superficielles continues et compactes, dont le coefficient d'expansion est supérieur à 1.

- la loi logarithmique $y = k_3 \text{ Log } (At + B)$ lors de l'oxydation des métaux avec diffusion interstitielle du métal dans la couche d'oxyde.

En dehors du temps qui apparaît nettement dans l'expression de la vitesse d'oxydation, il existe un certain nombre de facteurs

...

qui sont :

- la température
- l'état de surface
- la nature et la pureté du métal
- la pression d'oxygène
- la pression partielle de vapeur d'eau catalysant
- la pression partielle de gaz inerte diluant
- la présence de traces de gaz réactifs constituants plus ou moins habituels de l'air comme CO_2, CO, H_2S, SO_2, NO_2 voire X_2 et HCl.

La pureté des réactifs souvent non précisée doit jouer un rôle important, car impuretés et matrice ne réagissent pas à la même vitesse. Il va en résulter des ségrégations par réaction sélective qui vont modifier la cinétique.

En conclusion, la condition habituelle de corrosion Av>0 semble être satisfaite facilement. Le facteur énergétique affinité ($A = - \triangle G$) est toujours positif. Les facteurs géométriques influençant la vitesse v (état de surface, mouillage, adhérence, diffusion) paraissent devoir également être favorables. Ainsi, dans l'oxydation directe par l'oxygène à température ordinaire, le sodium devrait donner Na_2O et le potassium K_2O_2 partiellement oxydable en KO_2.

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'étude de l'oxydation des métaux alcalins effectuée sur des réactifs relativement courants et bien définis exige des techniques particulières pour les mesures et analyses. Il faut en effet éviter toute altération accidentelle d'ordre qualitatif ou quantitatif.

21. Réactifs et produits : analyses - conditionnement

21.1 Métaux alcalins

...

211.1 Origine

Nous disposons de potassium (*) et de sodium (**) d'origine commerciale. Leur composition est donnée dans le tableau suivant :

Impuretés en %	Sodium	Potassium
Chlorures	0,0015	0,008
Sulfates	0,002	0,001
Phosphates	0,001	
Composés azotés	0,002	0,008
Métaux lourds (Pb)	0,001	0,002
Fer	0,001	0,001
Sodium		0,1
Potassium	0,1	

211.2 Purification

Pour éliminer les impuretés courantes, nous utilisons deux méthodes : distillation et filtration. Leurs efficacités, variables selon les auteurs, étudiées sur le sodium (62) sont comparées dans le tableau suivant

Impuretés en ppm	Filtration	Distillation
Fe	8	5
Ca	500	13
Cl	15	10
PO_4	3	62
Ni	10	1
Pb	4	1,5
SO_4	10	15
O_2	30	30
	$7 \pm 1,5$*	26 ± 7 *

(*) chiffres C.E.A. (63)

* firme Carlo Erba ** firme Ugine

...

Les résultats indiqués demanderaient à être contrôlés et complétés systématiquement dans des conditions opératoires variées.

a) Distillation sous pression réduite

Cette méthode est relativement peu efficace pour éliminer les impuretés volatiles, en particulier, les autres métaux alcalins voisins et les métaux alcalino-terreux.

Effectuée généralement de manière empirique dans des conditions opératoires mal définies et non reproductibles, elle doit donner des résultats inconstants. Cependant, elle est facile à mettre en oeuvre dans un appareil en verre pyrex, pour purifier les métaux alcalins à forte tention de vapeur (K - Rb - Cs) attaquant peu le matériau choisi, sous très basse pression.

Nous utilisons la distillation pour certaines manipulations de transfert des métaux alcalins et pour la préparation d'échantillons de potassium dont l'oxydation est suivie par thermogravimétrie pseudo-différentielle.

Après élimination des portions de tête et de queue par chauffage à flamme nue, on recueille le coeur du distillat qui est conservé sous pression réduite dans des tubes en verre pyrex scellés.

b) Filtration sous atmosphère inerte

Cette technique est surtout intéressante pour la désoxygénation des métaux alcalins de provenance commerciale. L'appareil et le mode opératoire donnent d'excellents résultats avec le sodium et le potassium.

La filtration est plus facile à mettre en oeuvre que la distillation, mais moins efficace.(64)

Du fait des solubilités des oxydes alcalins au voisinage du point de fusion des métaux, la teneur en oxygène résiduel

...

atteint 8 à 15 ppm O pour Na, à environ 100°C (65 - 66 - 67 - 68) et 75 à 100 ppm O pour K (69) à environ 65°C.

A ces températures, le verre pyrex n'est pratiquement pas attaqué et permet de réaliser l'appareil représenté figure 3.

Ce dernier comprend des installations annexes non représentées et l'appareil de filtration.

- Installations annexes

. une bouteille d'argon comprimé, qualité U *

. un dispositif de séchage et de désoxygénation, formé d'une colonne de copeaux de cuivre à 480°C, suivie d'une série de lits d'anhydride phosphorique, puis d'une colonne où du sodium est distillé en film mince sur des copeaux de magnésium (70).

. un groupe à vide avec pompe à palette, pompe à diffusion d'huile, jauge à vide et piège à air liquide.

- Appareil de filtration

C'est un tube en pyrex cloisonné par une pastille de verre fritté (pores de 40 à 90 µ). Un rodage r_1 sert de bouchon et permet le raccordement au générateur d'argon par l'intermédiaire d'une réserve de gaz isolée par R_1 et R'_1. Le groupe de pompage est relié au robinet R_2. Le métal alcalin ** introduit par r_1 est chauffé sous 10^{-5} Torr par une résistance électrique R_c. Par manoeuvre convenable des robinets, on crée une surpression d'argon qui facilite l'introduction du métal fondu dans l'entonnoir E, puis dans le tube réservoir T_R. Il est ensuite réparti dans les tubes T_1 et T_2, soudés sur la partie centrale et qui sont détachés par scellement ($P = 10^{-5}$ Torr).

Les métaux alcalins purifiés, soit par distillation, soit par filtration, sont conservés sous pression réduite en tube pyrex de 8 mm de diamètre et de faible épaisseur, ce qui facilite l'ouverture sous atmosphère inerte ou sous 10^{-5} Torr.

...

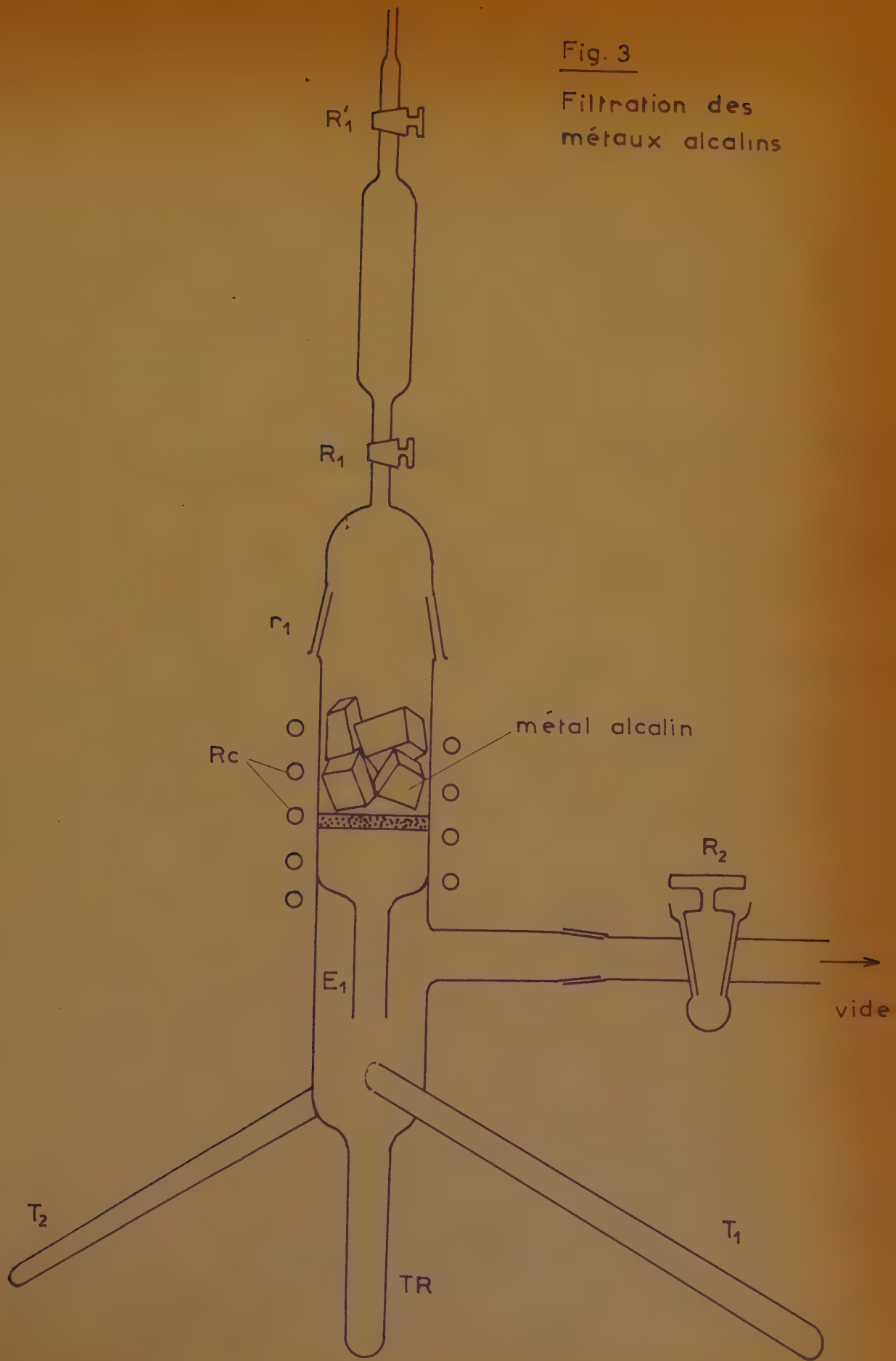
---

* $O_2 < 3$ vpm et $H_2O < 10$ vpm

** Le potassium livré sous hydrocarbure doit au préalable être lavé à la ligroïne puis à l'éther anhydre.

Fig. 3

Filtration des métaux alcalins



211.3 Alliages des métaux alcalins

a) Sodium - Potassium

L'oxydation du sodium et du potassium en mélange nécessite de réaliser l'alliage avant introduction de l'oxygène. Avec une installation distincte de celle où a lieu l'oxydation, une seule opération permet de réaliser plusieurs échantillons qui seront étudiés séparément.

L'appareillage (figure 4) facilite l'introduction, par deux chemins différents, du potassium et du sodium préalablement filtrés et conservés en ampoules scellées "sous vide".

L'installation comporte, en outre, une partie centrale où les métaux sont mis en contact et un tube permettant les prélèvements d'alliages obtenus après homogénéisation.

L'ensemble est d'abord dégazé sous 10^{-4} - 10^{-5} Torr par chauffage à flamme nue jusqu'à 500°C, environ.

Puis, les métaux alcalins sont transférés des ampoules ouvertes dans les parties A et B. Ils sont refondus par portions, introduites et mélangées dans la partie centrale et recueillies dans le tube terminal que l'on scelle.

La composition du mélange est déterminée approximativement par son point de fusion en utilisant le diagramme (figure 5) dû à BÖHM et KLEMM (71), en accord avec d'autres auteurs (72 - 73).

Une meilleure précision est fournie par l'analyse spectrophotométrique après oxydation.

...

Fig. 4

Appareillage pour préparation de NaK

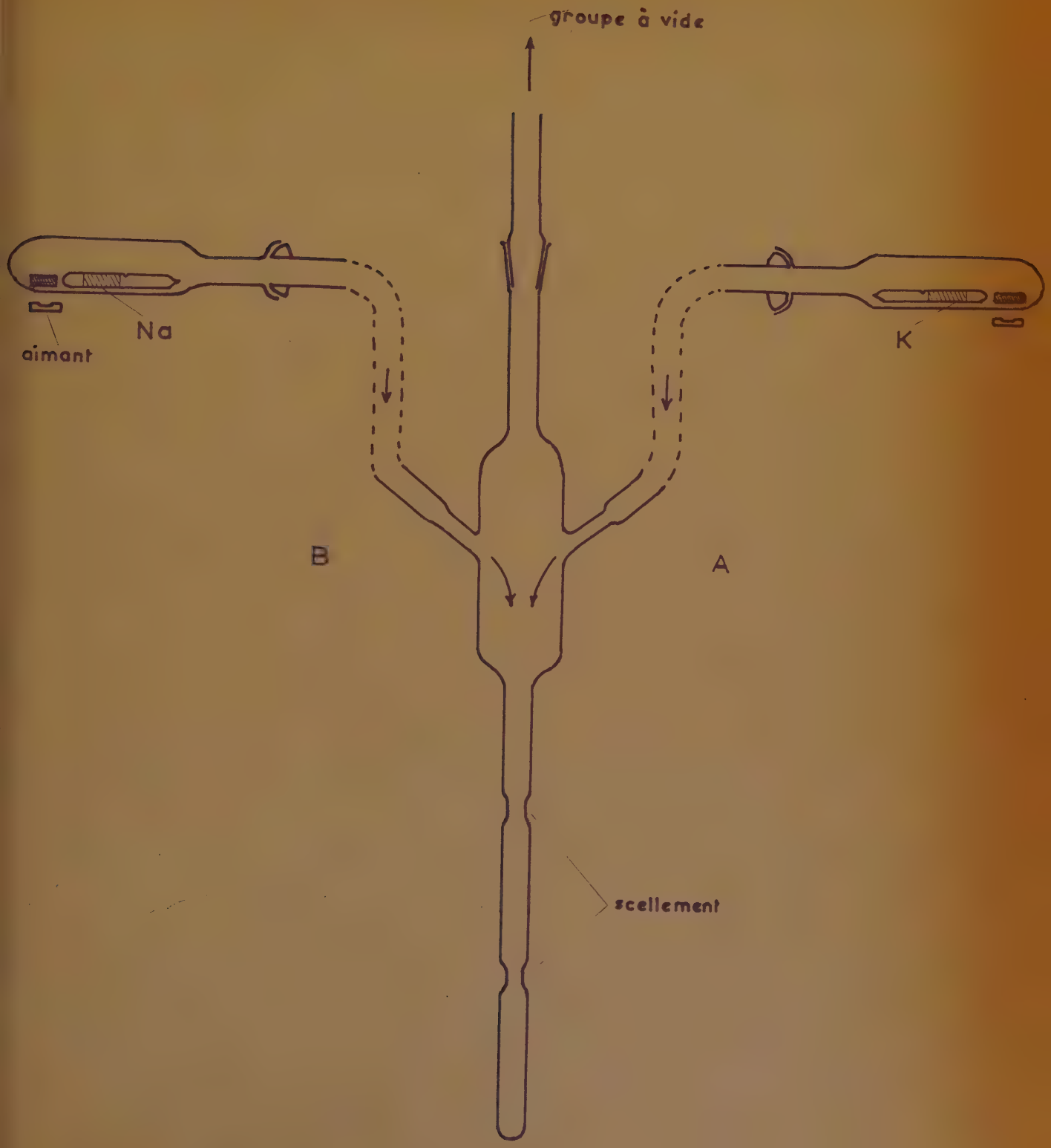
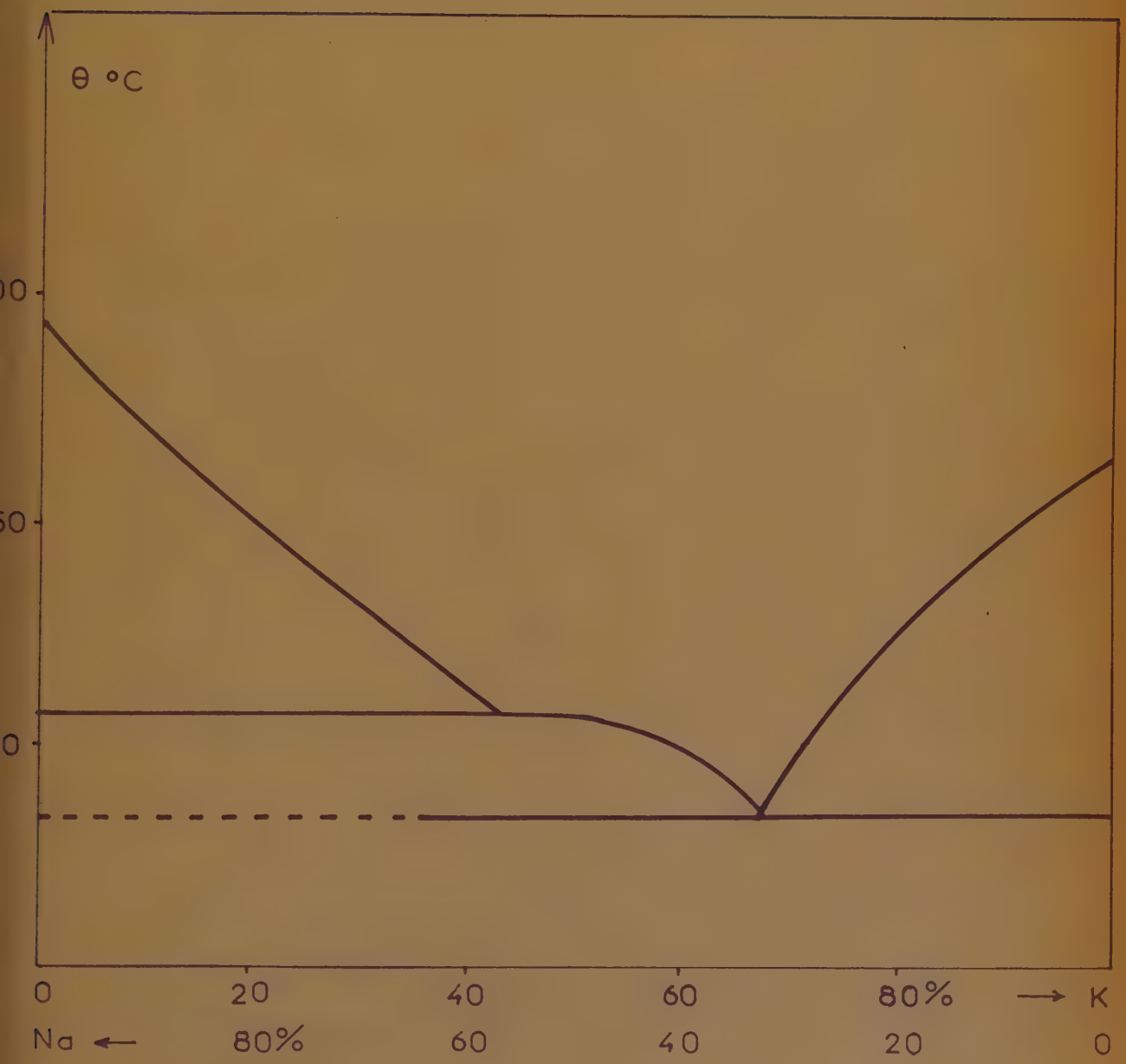


Figure 5

Diagramme NaK selon
BÖHM et KLEMM



Na K	PF °C	Composition en at. Na %	
		d'après P. F.	Spectrophotométrie
1	41 - 43	10 ou 75	8,23
2	53 - 55	5 ou 85	87,0
3	30 - 33	15 ou 70	13,0
4	20		65,8
5	20		71,8

b) Potassium - calcium

Les recherches entreprises nécessitent le dopage du potassium par le calcium. A notre connaissance, hormis une allusion de KLEMM (74), aucune publication ne traite du problème des alliages K - Ca. Cependant, il est possible de calculer un facteur de dimension qui conditionne la solubilité selon HUME-ROTHERY (75). Les rayons atomiques du potassium et du calcium, respectivement de 2,25 Å (35) et de 1,96 Å (76), différent de 14 %. Pour les volumes atomiques de 45,5 cm^3 (35) et de 26,0 cm^3 (76), l'écart est de 75 %. Cette valeur de beaucoup supérieure à la limite de 15 % peut entraîner une miscibilité partielle à l'état solide. Toutefois, d'autres facteurs, comme la structure cristalline et la formation de phases intermédiaire peuvent modifier la solubilité et la miscibilité. Pour essayer d'introduire du calcium dans le potassium, le dispositif schématisé (figure 6) est mis au point.

Le métal alcalin est introduit sous pression réduite (10^{-4} Torr) dans l'appareillage dégazé au préalable à flamme nue.

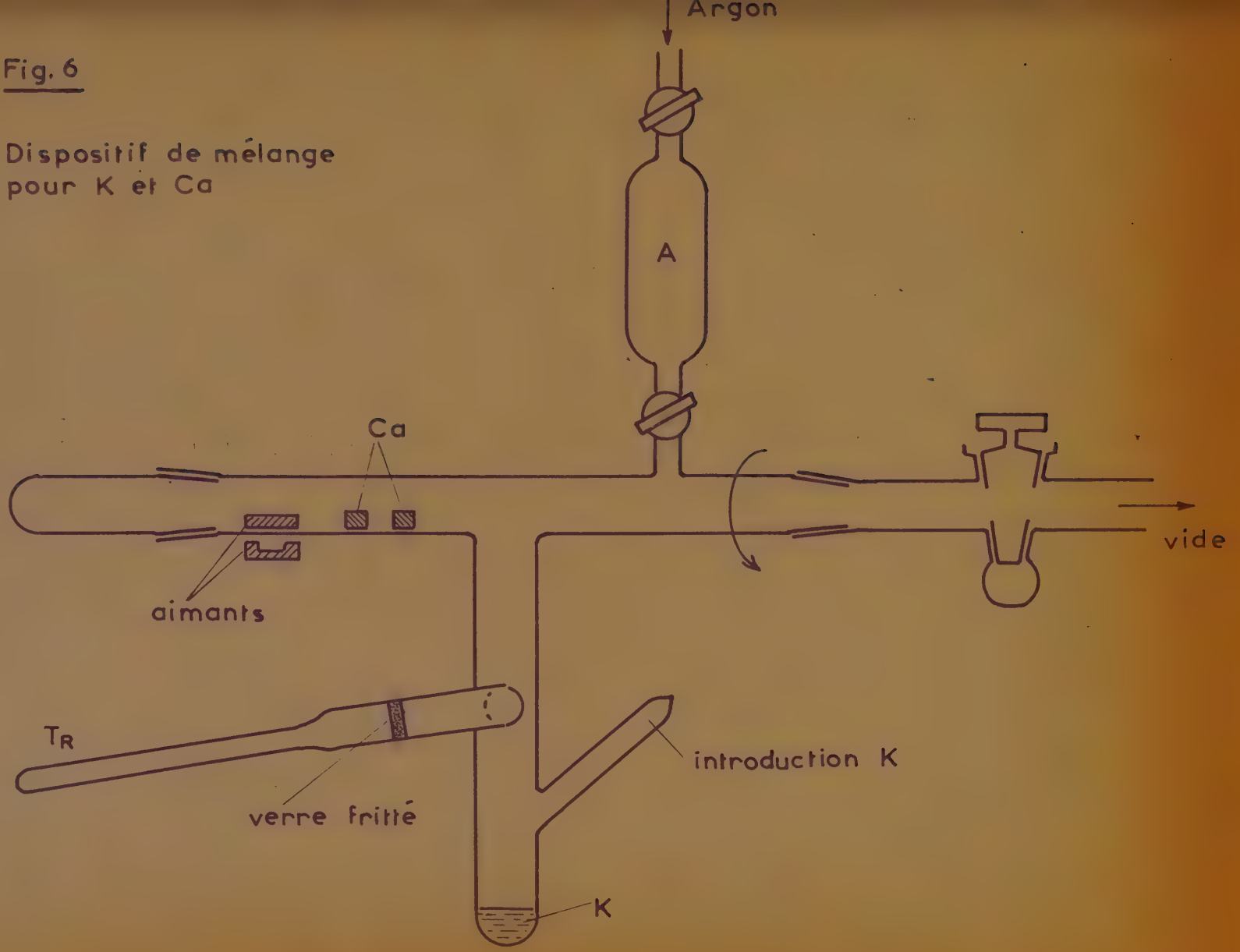
Le calcium contenu dans l'appareil est poussé dans le potassium fondu par un aimant commandé extérieurement.

Le mélange K - Ca est alors chauffé jusqu'à ébullition

...

Fig. 6

Dispositif de mélange
pour K et Ca



à reflux du potassium. L'alcalino-terreux qui, au départ, flotte à la surface du métal alcalin est ensuite mouillé et tombe au fond du tube.

Après une heure d'ébullition, le mélange fondu est coulé dans la tubulure latérale par rotation de l'ensemble. De l'argon purifié introduit par l'ampoule A crée une surpression qui suffit à réaliser la filtration de l'alliage K - Ca.

Le tube réservoir T_R est éliminé par scellement sous pression réduite. Par fractionnement du tube T_R, on obtient des échantillons métalliques qui seront engagés dans l'oxydation.

La teneur en calcium est déterminée après oxydation par photométrie de flamme des deux métaux.

211.4 Analyse des métaux alcalins

Pour contrôler les réactifs solides engagés et les produits formés, nous avons retenu les méthodes suivantes :

a) Spectrophotométrie de flamme

Réalisée avec un appareil classique * à émission, elle permet d'obtenir les sensibilités suivantes :

Na : 0,005 mg/l	K : 0,03 mg/l
Rb : qq 0,1 mg/l	Ca : 0,25 mg/l

ce qui conduit à une précision de 1 % sur nos solutions.

Par ailleurs, l'absorption atomique ** est également utilisée pour doser le calcium.

b) Acidimétrie

Après mise en solution de l'échantillon oxydé, il est possible de déterminer la teneur totale en sodium et potassium par acidimétrie, en utilisant l'acide chlorhydrique en présence de rouge de méthyle. Ce dosage avec une incertitude relative de 0,5 % permet de recouper les résultats obtenus par spectrophotométrie. ...

---

* Modèle KIPP et ZONEN

** Appareil Techtron AA4

Enfin, par mesure de la masse d'oxygène fixé, soit par diminution de pression du gaz, soit par gain de poids du solide, on peut attribuer une formule globale aux produits obtenus, lorsque tout le métal est oxydé.

c) Amalgamation

Par action du mercure (77 - 78 - 79 - 80 - 81 - 82), on sépare le métal de l'oxyde dosé ensuite séparément par acidimétrie.

Cette méthode n'a été que sommairement exploitée au Laboratoire pour la détermination de la teneur en oxygène des métaux alcalins, car elle nécessite une longue mise au point.

d) Radiocristallographie

Sur quelques échantillons métalliques oxydés, une partie de la croûte est prélevée pour l'analyse radiocristallographique. Après oxydation, l'enceinte du dispositif de thermogravimétrie est remplie d'azote R séché sur P_4O_{10}, en lit fluidisé. La nacelle contenant l'oxyde est alors transvasée sous courant d'azote dans un réservoir qui est introduit en boîte à gants sous atmosphère contrôlée **.

Après broyage en mortier d'agathe, l'oxyde est introduit en tube de Lindemann, scellé, puis analysé aux rayons X *. Le rayonnement du cuivre Kα, utilisé, donne un spectre qui est enregistré photographiquement dans une chambre de 360 mm pendant 4 heures.

21.2 Oxygène

212.1 Préparation et purification

Nous disposons de deux qualités d'oxygène ***, conformes

...

* Appareil et chambre PHILIPS

** Chambre Chatco-Seavom

*** Firme l'Air Liquide.

aux spécifications suivantes :

	pur	très pur
Pureté globale	99,5 ± 0,2 %	99,98 %
Impuretés	non précisées: vraisemblablement N_2-A-H_2O	argon et eau <10 vpm

La dessication du gaz peut être parachevée par passage à travers un lit fluidisé d'anhydride phosphorique ou une colonne garnie de tamis moléculaire 5 A. La technique du lit fluidisé, mise au point au Laboratoire (83) évite la formation de passages préférentiels. Elle utilise un tube vertical comportant une série de tampons de laine de verre, soutenus par des pointes VIGREUX. Le désséchant, disposé en couche mince (10 mm), est ainsi maintenu en suspension fluidisée par le courant gazeux ascentionnel.

212.2 Contrôle de la teneur en eau

Le taux d'humidité de l'oxygène est un facteur important dans la cinétique d'oxydation.

Il existe de nombreuses méthodes pour doser l'eau dans les gaz. En général, celles qui font intervenir une réaction chimique sont insuffisamment fidèles pour la micro-analyse. Parmi les méthodes dites "physiques", la chromatographie gazeuse et l'hygrométrie électrolytique paraissent s'imposer. En outre, BERTON (34), étudiant systématiquement les micropiles galvaniques, signale que l'une d'elles peut détecter la vapeur d'eau.

a) Hygrométrie électrolytique

C'est une méthode continue pour un courant gazeux . Nous disposons d'un hygromètre électrolytique*, qui peut être associé à

...

* modèle BECKMANN, type 179.

un enregistreur galvanométrique *.

Nous déterminons ainsi la teneur en eau de l'oxygène introduit dans l'enceinte contenant le métal alcalin.

Cette technique a été étendue au dosage discontinu sur des prélèvements gazeux. Une adsorption partielle de l'eau par les parois des récipients est ainsi mise en évidence. Cette observation a entraîné la mise au point d'un dispositif permettant de maintenir constante la teneur en eau d'un gaz.

- Dosage continu

Grâce à l'hygromètre électrolytique, nous avons également dosé la teneur en eau de divers gaz inertes pour les raisons suivantes :

. vérification et comparaison des indications données par l'appareil utilisé,
. contrôle de l'atmosphère inerte dans laquelle les métaux alcalins sont manipulés avant leur introduction dans l'appareil d'oxydation,
. essai de dosage de traces d'eau dans un courant de gaz vecteur inerte, de taux d'humidité connu,
. contrôle de l'efficacité de divers modes de séchage,
. mise en évidence de l'influence de la nature des matériaux, des canalisations et des récipients.

Les résultats exprimés en v.p.m sont donnés dans le tableau II.

- Dosage discontinu

A notre connaissance, cette possibilité de travail est rarement exploitée. A priori, l'injection d'un gaz humide dans un gaz sec doit se traduire par l'enregistrement d'un pic de surface proportionnelle à la quantité d'eau introduite.

...

---

* Modèle SEFRAM, type Graphispot.

TABLEAU II

Gaz	Canalisation	Gaz d'origine	sur P_4O_{10} fluid. v.p.m.	P_4O_{10} sur sicapant v.p.m.	P_4O_{10} et Na v.p.m.	tamis moléculaire (T.M) v.p.m.	T.M. + Na v.p.m.
Oxygène	cuivre	35	2				
	caoutchouc anglais	250					
	caoutchouc à vide	80			impossible		impossible
	caoutchouc à gaz	90					
Azote R ou S	cuivre	10 à 30	1	1		1,5	1
Argon	cuivre	10	2 - 3		1,5		1

Pour effectuer l'échantillonnage et les prélèvements, nous utilisons le dispositif en verre Pyrex, figure 7, et constitué de trois ballons de volumes connus, reliés par un ensemble de tubulures et de robinets. L'installation peut être reliée, d'une part avec une source de gaz (plus ou moins humide) et d'autre part, avec l'hygromètre dont les indications sont enregistrées en continu.

Grâce à cet ensemble, il est possible de faire circuler un gaz vecteur sec dans les tubulures et ensuite par manoeuvre des robinets de balayer le gaz humide contenu dans l'un quelconque des ballons.

Les volumes des différents réservoirs, ainsi que leurs surfaces, sont du même ordre de grandeur et on y introduit un gaz d'humidité donnée, sous la même pression. Pour des durées de séjour différentes, les aires des trois pics obtenus après balayage successif avec un gaz vecteur sec devront être voisines.

Dans une première expérience, par passage prolongé, de l'azote titrant 150 v.p.m. d'eau est mis en équilibre avec la paroi interne du verre des réservoirs préalablement chauffés pour désorber partiellement l'eau.

Cet azote est ensuite entraîné par un courant d'argon à 4 v.p.m. d'eau.

L'expérience a été répétée avec des gaz d'humidité différente.

La surface des pics (figure 8) peut être reliée à la teneur en humidité du gaz et conduit aux résultats du tableau suivant

Ballon	v.p.m. H_2O dans l'azote	Volume en cm^3	Durée de séjour en h.	Valeur de A	Valeur de B
1	150	557	1	61	28,8
	225		13	60	28,4
2	150	576	5	58	27,8
	225		14	56	26,8
3	150	582	24	55	26,4
	225		15	58	27,8

Fig. 7

Dispositif de prélèvement pour dosage discontinu d'humidité

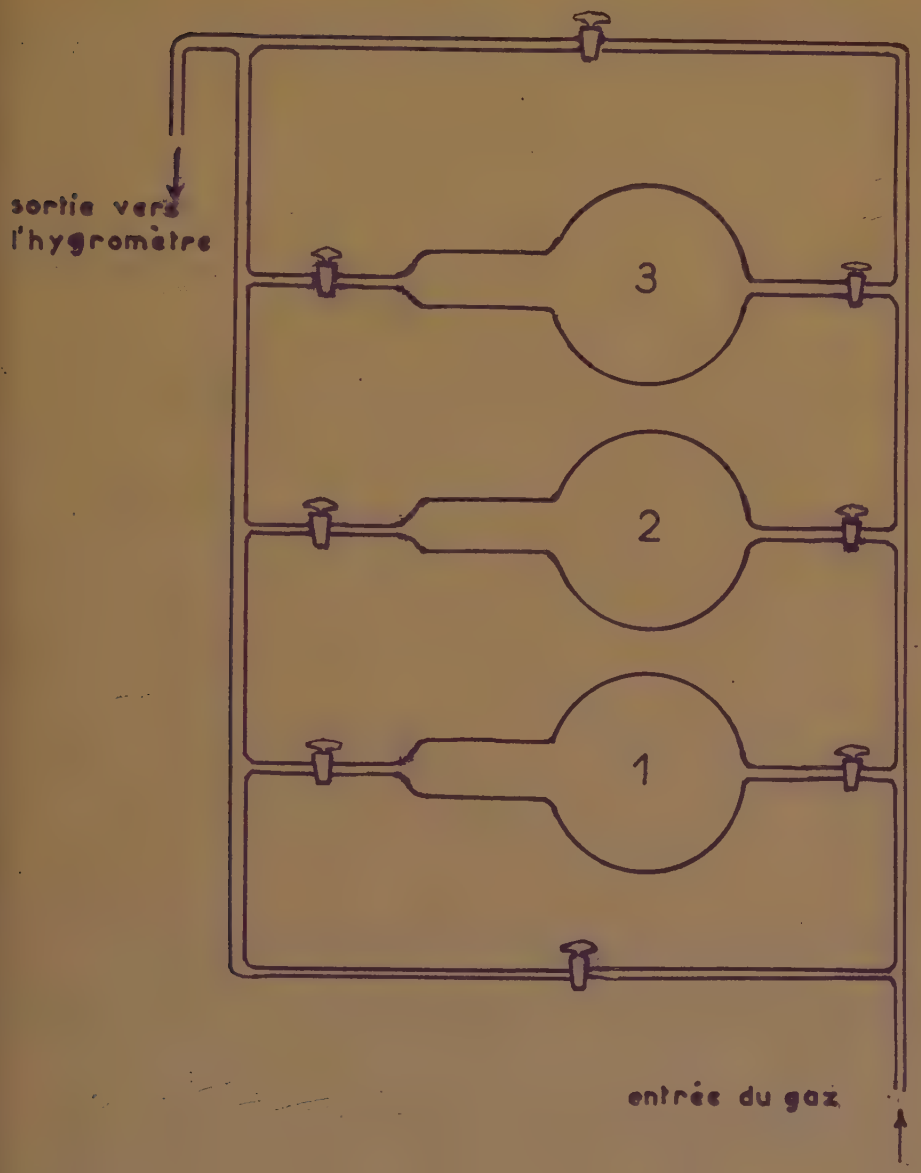
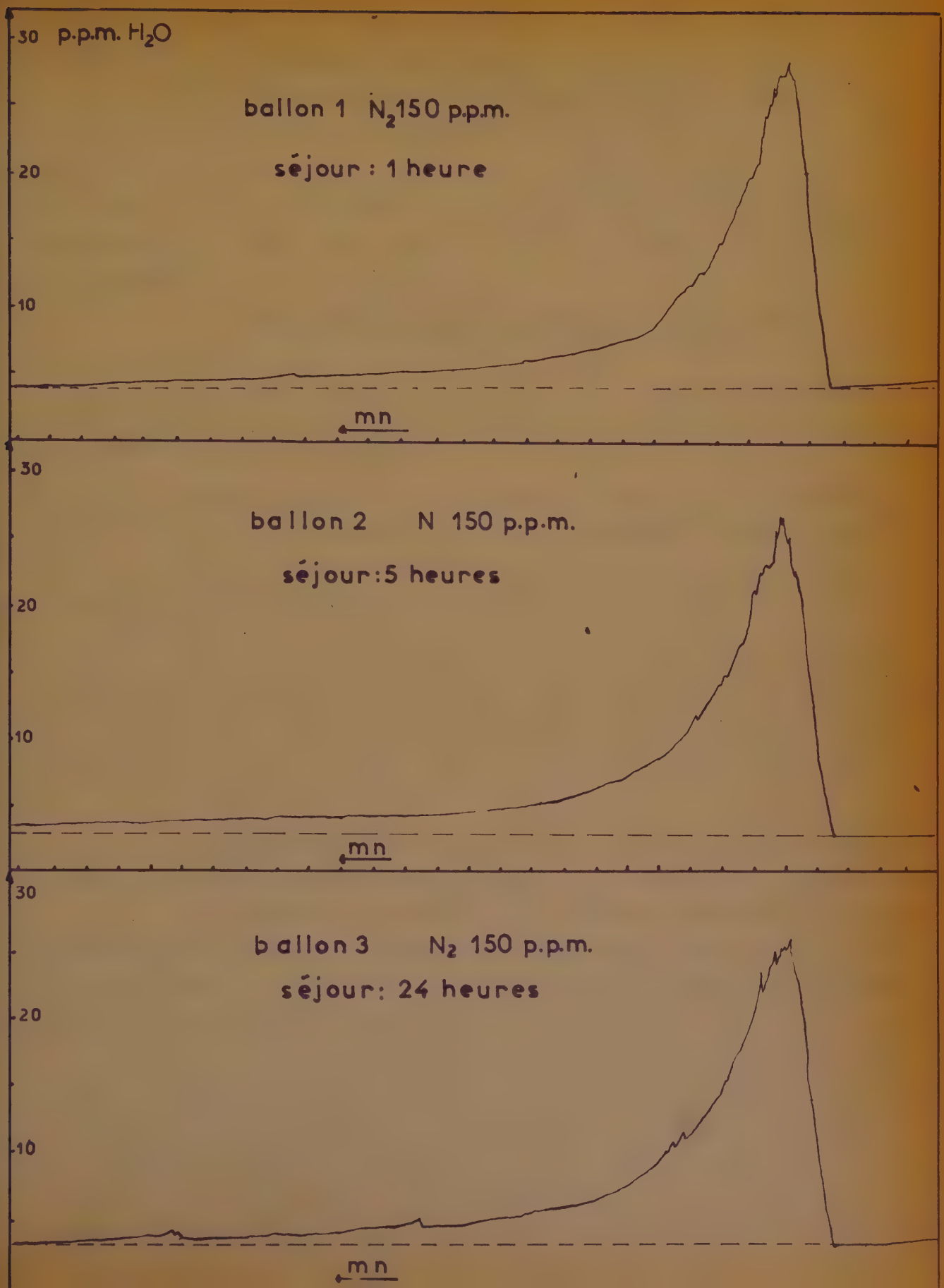


Fig. 8


30 p.p.m. H_2O
ballon 1 N_2 150 p.p.m.
séjour : 1 heure
20
10
mn
30
ballon 2 N 150 p.p.m.
séjour : 5 heures
20
10
mn
30
ballon 3 N_2 150 p.p.m.
séjour : 24 heures
20
10
mn

Si on considère un rapport :

$$A = \frac{\text{vol. ballon en cm}^3 \text{ x nombre de v.p.m. d'eau}}{\text{surface du pic en mm}^2}$$

pour les ballons 1 et 3, les valeurs extrêmes diffèrent de 11 %. Les écarts sont plus faibles (au maximum 9 %) si l'on remplace la surface du pic par celle comprise entre la courbe et l'axe 0, selon un rapport B :

$$B = \frac{\text{vol. ballon en cm}^3 \text{ x nombre de v.p.m. d'eau}}{\text{surface entre courbe et axe 0}}$$

La valeur moyenne de B étant 27,6 , les variations de cette grandeur (environ 4 %) s'accordent à la précision de $\pm$ 5 % de l'échelle de l'hygromètre.

Compte tenu des très faibles teneurs en eau analysées, soit 0,015 %, la reproductibilité est extrêmement satisfaisante.

Cette technique permet d'estimer la quantité d'eau retenue sur la paroi interne d'une enceinte de verre.

Pour ce faire, les manipulations précédentes sont reprises après dégazage des ballons à flamme nue sous pression réduite. On introduit de l'azote de teneur en eau connue, attend 24 heures que l'équilibre de sorption soit réalisé, puis entraîne le gaz par de l'argon sec.

La détermination de l'humidité sortante est basée sur la valeur moyenne du rapport B = 27,6.

Connaissant la surface des différents réservoirs, il est possible d'en déduire le nombre de molécules d'eau par cm^2. Cette grandeur dépend de la teneur en eau du gaz introduit et du dégazage plus ou moins parfait du verre.

...

Ballon	Durée du dégazage en h.	Teneur en H_2O du gaz introduit (v.p.m.)	Teneur en H_2O du gaz sortant (v.p.m.)	Perte en v.p.m.
1	2	96	64	32
	4	276	203	73
S = 310 cm^2	2	340	280	60
	2	90	60	30
2	4	268	180	88
S = 320 cm^2		300	270	30
3	4	268	185	83
S = 325 cm^2				

Pour une molécule d'eau adsorbée d'une surface d'environ 14,8 Å, il se forme donc entre 2 et 6 couches moléculaires d'eau sur le verre selon que la teneur en eau des gaz passe de 90 à 270 v.p.m. Ces résultats sont inférieurs à ceux de LANGMUIR (85) qui indique 50 couches, mais nos conditions de travail sont différentes.

b) Pile galvanique : méthode discontinue pour un échantillon gazeux.

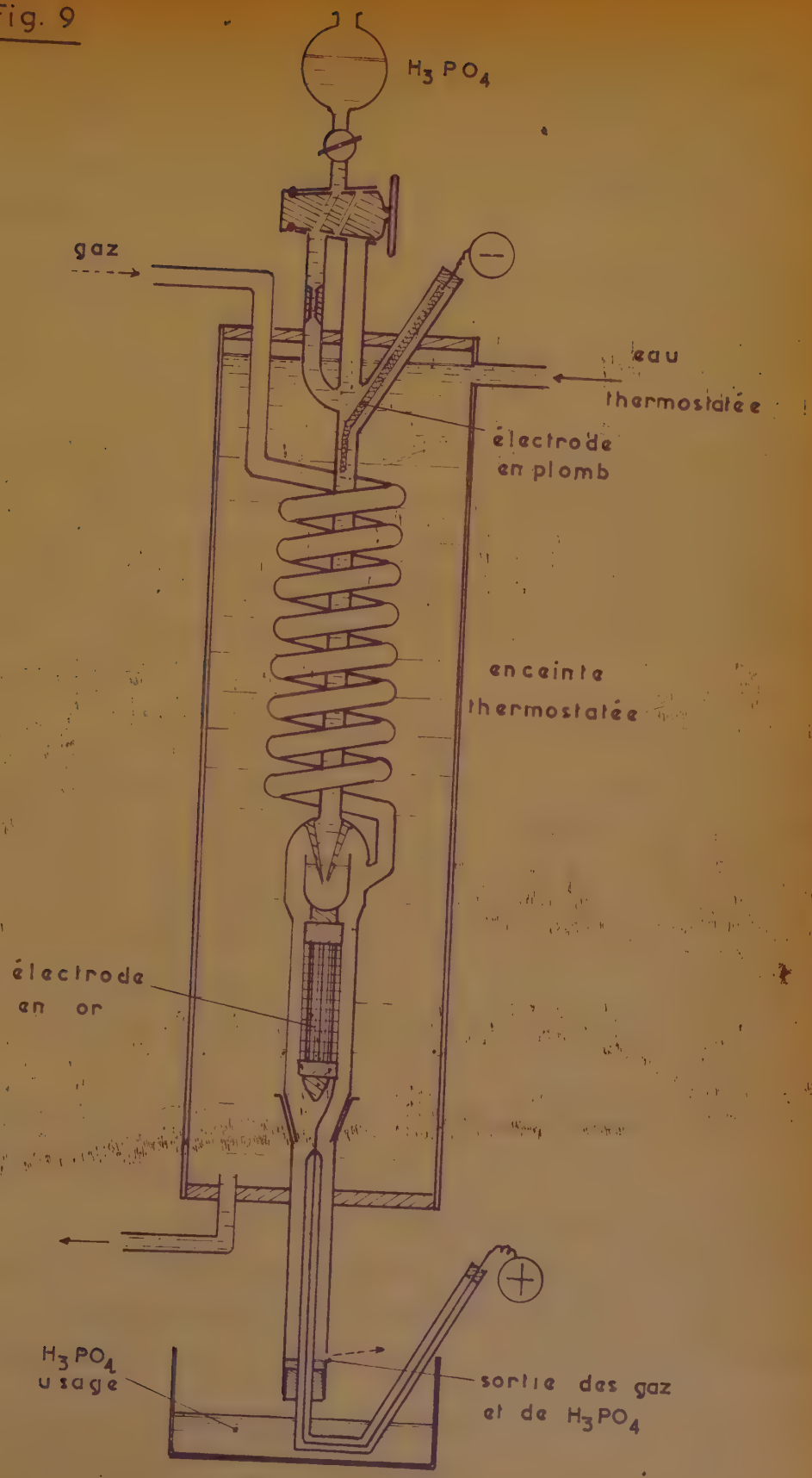
Cette technique étudiée sommairement n'a pas donné les résultats escomptés.

Le gaz chargé de vapeur d'eau passe sur de l'acide phosphorique au contact de deux électrodes de nature différente (or et plomb). L'absorption de l'eau donne naissance à un courant électrique.

L'appareillage adopté après divers essais se compose essentiellement d'une cellule verticale thermostatée, représentée figure 9. L'électrolyte constitué d'acide phosphorique, saturé en anhydride P_4O_{10}, est contenu dans l'ampoule à brome. Il s'écoule à travers un capillaire sur une électrode en plomb, puis remplit un "vase à débordement" qui assure sa répartition régulière sur un tamis cylindrique en or constituant l'électrode "sensible".

...

Fig. 9


H_3PO_4
gaz
eau
thermostatée
électrode
en plomb
enceinte
thermostatée
électrode
en or
H_3PO_4
usagé
sortie des gaz
et de H_3PO_4

Le gaz à analyser est amené par un serpentin au niveau de l'électrode en or qu'il lèche et sort avec l'acide à la partie inférieure de la cellule.

Le courant galvanique est mesuré à l'aide d'un enregistreur galvanométrique (*).

Après avoir examiné l'importance de l'écoulement de l'acide qui se manifeste par un courant de fond, fortement influencé par le débit, on s'intéresse à l'influence de la température de la cellule.

L'intensité du courant galvanique varie fortement avec ce paramètre. La meilleure sensibilité semble atteinte vers 35°C.

A cette température, la plus petite quantité d'eau détectable est de 1000 v.p.m., mais de nombreux facteurs influent sur la détermination. Les résultats étant peu reproductibles, cette méthode a dû être abandonnée.

c) Chromatographie en phase gazeuse

Cette méthode discontinue (87) a été également étudiée, car elle intéresse d'autres recherches du Laboratoire. En général, il s'agit de doser l'eau dans un mélange H_2 - N_2 - O_2 - CO - CO_2 - H_2O. Dans un but de simplification, l'analyse se fait en deux stades: séparation sur tamis moléculaire 13 X des gaz incondensables dans l'azote liquide, puis après retour de la cellule de prélèvement à la température ambiante, séparation de CO_2 et H_2O, seuls composés condensés.

Deux types de colonnes ont été testés (**) en utilisant l'hélium comme gaz porteur (***).

Il n'a pas été possible, jusqu'à présent de reproduire une série de mesures de façon quantitative. Cependant, d'après l'ordre de grandeur des surfaces des pics obtenus, il devrait être possible d'estimer quantitativement environ 20 v.p.m. d'eau en utilisant

...

(*) SEFRAM : Type Graphispot
(**) Produits Aerograph : Kel F sur Téflon et Porapak Q^R
(***) Appareil Aerograph 202, associé à un enregistreur Kipp et Zonen Micrograph.

la plus faible atténuation de l'enregistreur. Malheureusement, la traînée du pic de l'eau semble se manifester de façon plus sensible pour les faibles atténuations. La non-reproductibilité des mesures doit pouvoir être attribuée à une variation de débit du gaz porteur ou à une modification de la phase stationnaire. En effet, la surface du pic de l'eau diminue tandis que le temps de rétention augmente.

Les résultats non reproductibles et le phénomène de traînée s'expliquent par une élution lente et incomplète de l'eau fixée trop énergiquement par la phase stationnaire.

212.3 Détermination de la teneur en hydrogène

Lors de l'oxydation d'un métal alcalin par l'oxygène humide, il y a production d'hydrogène suivant la réaction :

$$M + H_2O \longrightarrow MOH + 1/2\ H_2$$

La détection et le dosage de ce gaz permettent d'évaluer la quantité d'eau ayant réagit ainsi que la quantité d'hydroxyde formé (en admettant qu'il ne se forme pas d'hydrure alcalin).

Pour ce dosage de traces d'hydrogène (0 à 5000v.p.m.) de manière discontinue, sur des prélèvements gazeux, deux méthodes sont étudiées :

- la calorimétrie
- la chromatographie en phase gazeuse.

Ces deux méthodes utilisent des dispositifs communs, à savoir un appareil de mélange des gaz purs et une cellule d'introduction.

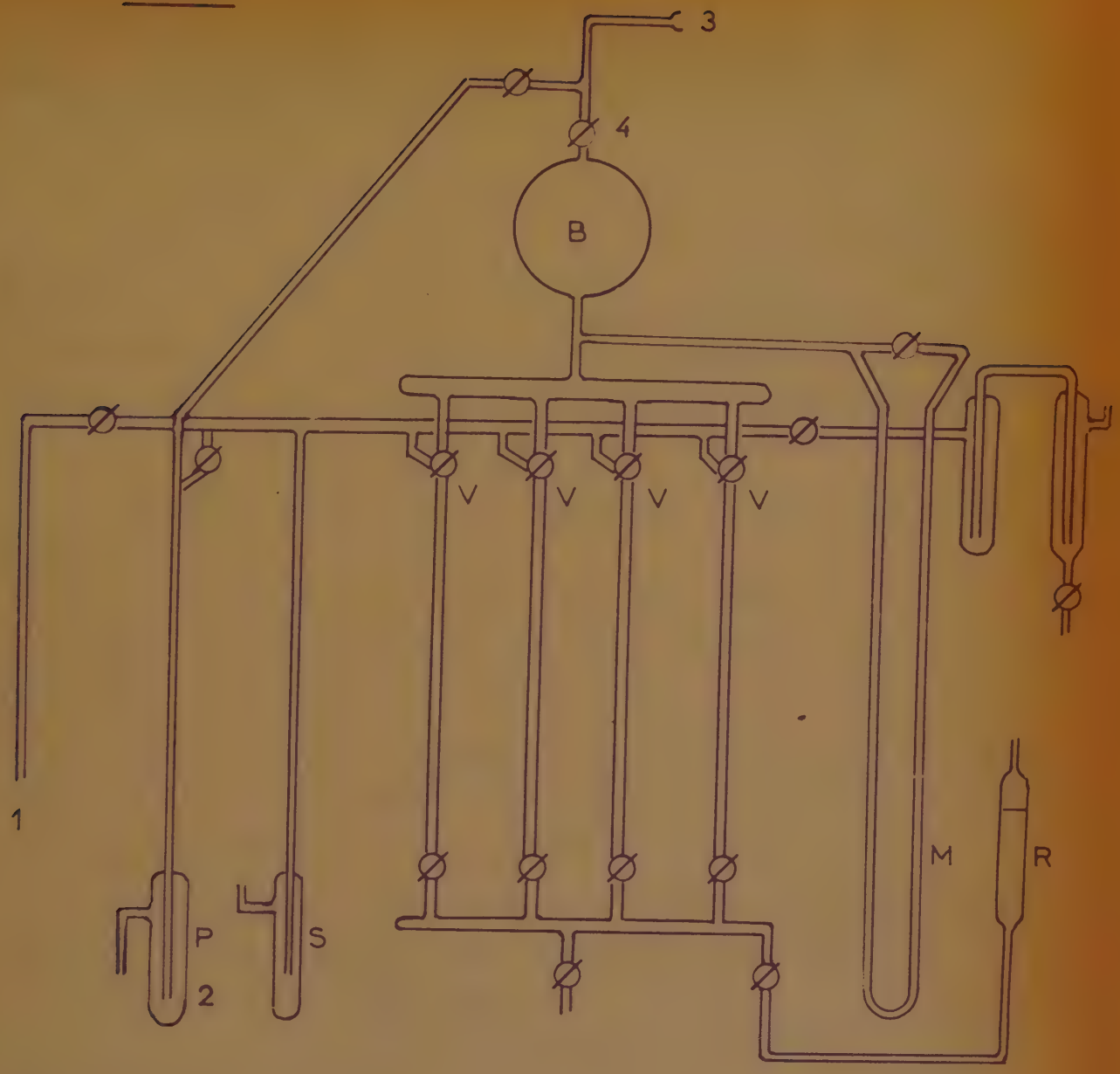
- appareil de mélange (figure 10)

Il s'agit d'obtenir des mélanges gazeux oxygène-hydrogène de composition variable et connue pour éprouver la méthode d'analyse.

Un ballon B peut recevoir des volumes connus d'hydrogène par l'intermédiaire des burettes et l'oxygène par la tubulure 3 (38).

...

Fig. 10



Appareil de mélange

1,3 entrées gaz
2 vers groupe à vide
M manomètre à mercure
R réservoir mercure
B ballon mélangeur
V robinets à 3 voies
S soupapes à mercure
P piège à azote liquide

La mesure de la pression totale donne la concentration du mélange obtenu qui, prélevé dans une des burettes, peut être redilué en B.

- Cellule d'introduction (fig. 11)

Elle est constituée de deux tubes en U, de volumes connus et fermés par des robinets à trois voies terminés par des rodages (109). Après raccordement à la tubulure 3 sur l'appareil (fig. 10), le mélange gazeux est admis par le robinet 4 dans la cellule préalablement vidée et qui est ensuite adaptée sur l'appareil de mesure.

a) Calorimétrie

La méthode consiste à réaliser la réaction catalysée

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O + \Delta Q \quad (\text{avec } \Delta Q = 57{,}8 \text{ kcal})$$

et à mesurer l'effet thermique proportionnel à la quantité d'hydrogène (89).

Avec 100 cm^3 d'oxygène titrant 100 v.p.m. H_2, on dispose d'environ 5.10^{-7} mole d'hydrogène, libérant une énergie

$$\Delta Q = 57\,800 \times 5.10^{-7} = 3.10^{-2} \text{ calories.}$$

Pour 1 g de mousse de platine de capacité calorifique, c = 0,031 cal/g, l'élévation de température maximale sera

$$\Delta\theta = \frac{\Delta Q}{c} = \frac{0{,}03}{0{,}03} = 1°$$

Une variation de 0,1°C permet de déceler 10 v.p.m. d'hydrogène dans l'oxygène.

Le circuit emprunté par les gaz, représenté figure 13, comporte une chambre de réaction détaillée figure 12 .

Cette dernière contient :

- le catalyseur : noir de platine sur support d'alumine
- le thermocouple différentiel (chromel-alumel) dont une soudure chaude est noyée dans la masse de catalyseur, l'autre étant

...

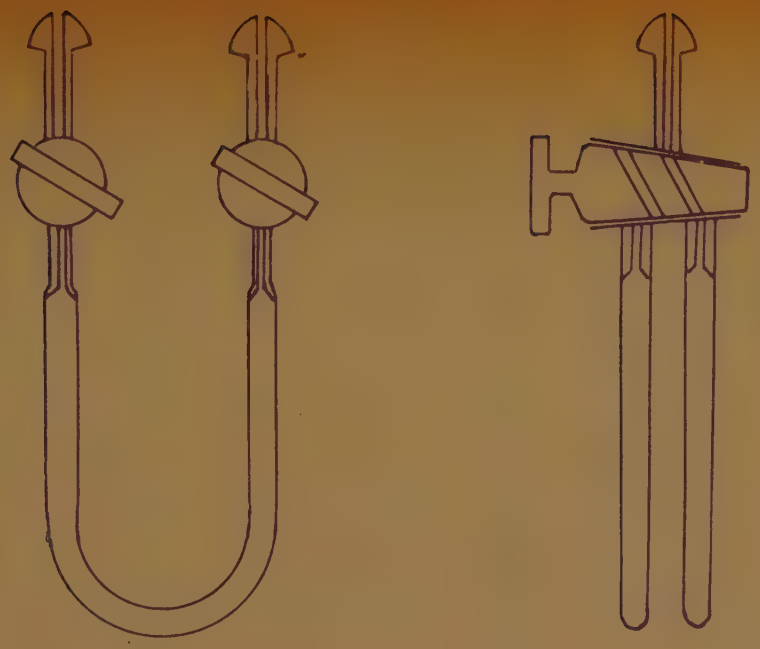
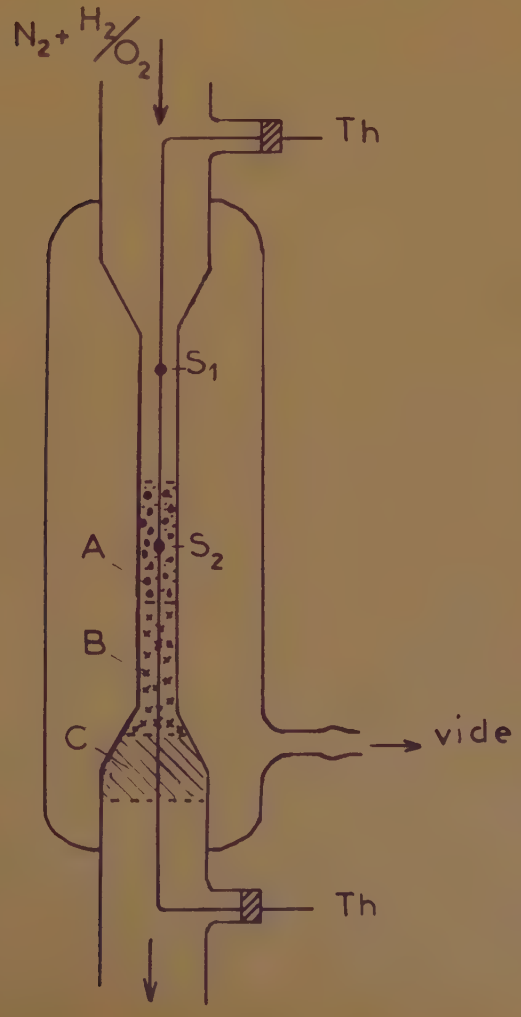


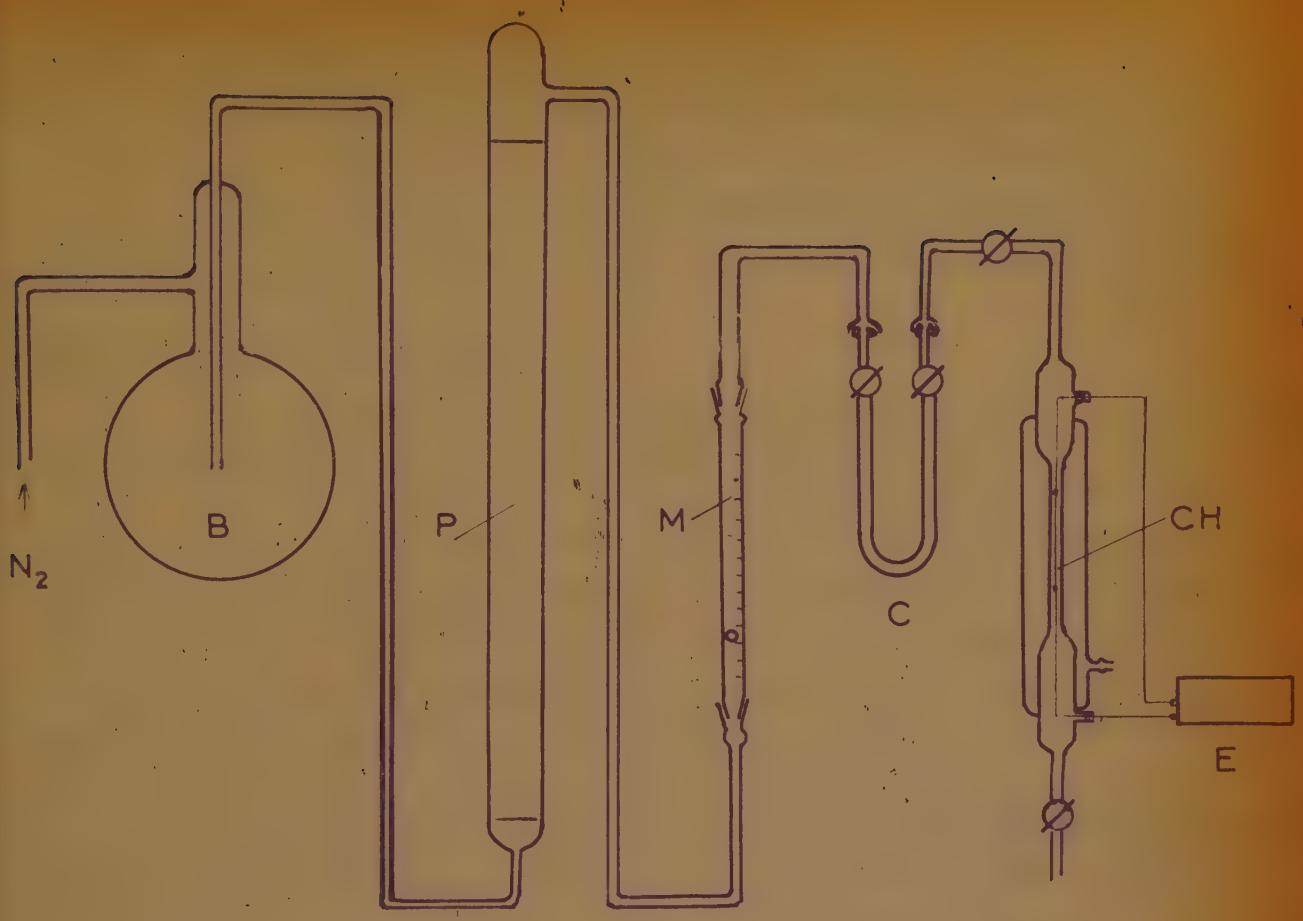
Figure 11 Cellule d'introduction



A noir de Pt
B alumine
C laine de verre
T thermocouple
$S_1 S_2$ soudures chaudes

Figure 12 Chambre de catalyse

Fig. 13



Chambre de réaction

CH chambre de catalyse
B stabilisation du débit
P anhydride phosphorique
M débimètre
C cellule
E enregistreur

au contact des gaz entrants.

Après stabilisation du débit, une des boucles de la cellule est mise en circuit par manoeuvre des robinets inverseurs. Le mélange est ainsi envoyé sur le catalyseur. La réaction d'oxydo-réduction de l'hydrogène produit une élévation de température qui est enregistrée (*).

Résultats expérimentaux

Les premières mesures sont effectuées avec un appareillage simplifié, sans cellule d'introduction du mélange H_2-O_2 connu.

Les pics obtenus sont étalés par suite de la diffusion du mélange O_2-H_2 dans le gaz porteur. Pour éviter cet inconvénient, le dispositif d'introduction avec cellule a été ensuite adopté.

Son emploi facilite en outre des mesures avec des masses différentes de catalyseur.

Le tableau III indique les résultats obtenus avec 1,2 g de platine. Les pics obtenus avec 0,45 g Pt correspondent à un Δ T plus élevé.

TABLEAU III

masse catalytique 1,2 g

% H_2	mV_{Tm}	$mV.\Delta T_1$	mV_{TM}	ΔT_H
4,4	0,06	0,0105	0,071	1,73
	0,109	0,013	0,122	3
	0,040	0,005	0,045	1,1
	0,034	0,013	0,047	1,15
	0,105	0,0075	0,113	2,75
2,7	0,011	0,0012	0,012	0,3
1,7	0,034	0,004	0,038	0,93

(*) Enregistreur potentiométrique KIPP et ZONEN, type Micrograph plage de sensibilité variable de 50 à 1°C.

La méthode n'est pas suffisamment quantitative, car les résultats sont relativement dispersés.

L'activité du catalyseur semble en être la cause principale puisque tous les essais sont réalisés dans les mêmes conditions de température ($21 \pm 2°C$) de pression (742 ± 4 Torr) et de débit gazeux ($0,8 \pm 0,01$ $1/_h$).

Pour pallier ce vieillissement du catalyseur, il faut régénerer le noir de platine avant chaque mesure.

Après régénération, une série d'essais est effectuée sur un mélange H_2-O_2 donné. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes $\Delta T = f(\% H_2)$ de la figure 14.

La linéarité théorique de l'augmentation de température en fonction de la quantité d'hydrogène est vérifiée aux faibles concentrations de 0 à 4000v.p.m. d'hydrogène. Mais de 4000 à 5100 v.p.m., le phénomène prend une allure différente, et l'écart ΔT croît beaucoup plus rapidement que la teneur en hydrogène.

Les résultats obtenus sont difficilement comparables à ceux obtenus par COHN (90) qui utilise une arrivée continue du mélange sur le catalyseur. Sur de faibles volumes gazeux, les pertes calorifiques correspondant à un écart ΔT_1 non enregistré deviennent relativement importantes pour de faibles volumes gazeux.

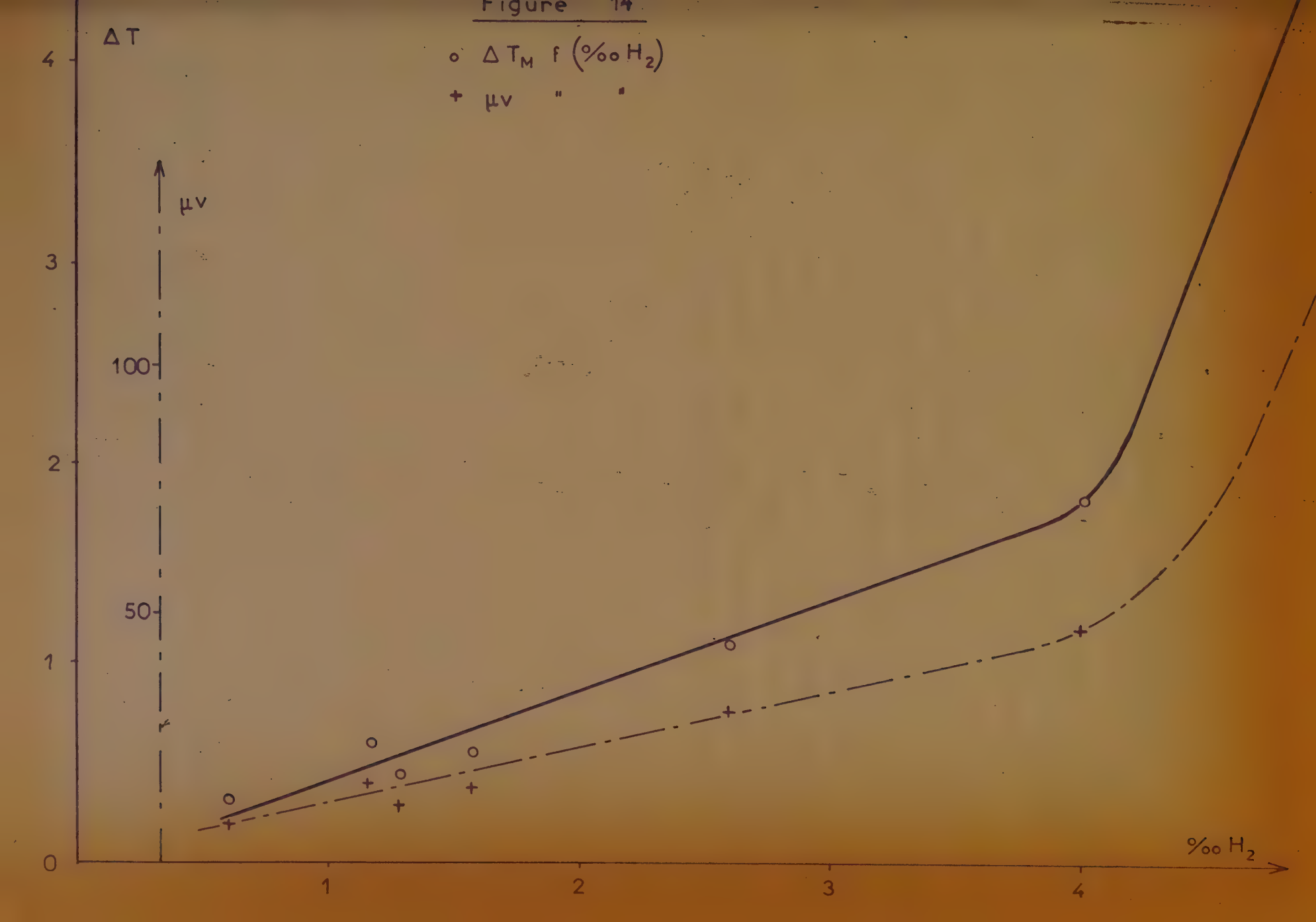
Le calcul de ΔT_1 est impossible car les pertes thermiques sont de différentes natures par les parois et par le gaz vecteur. D'ailleurs ΔT_1 doit dépendre de l'état du catalyseur, du débit gazeux et de la pression.

La seule connaissance de l'écart de température enregistré ne suffit pas à la détermination précise de la quantité d'hydrogène.

En outre, la mauvaise reproductibilité des mesures conduit à abandonner cette méthode au profit de la chromatographie en phase gazeuse. La calorimétrie semble cependant convenir pour un contrôle continu sur un courant gazeux.

...

Figure 14



b) Chromatographie en phase gazeuse

On utilise un chromatographe à catharomètre (*) avec l'azote comme gaz porteur et une colonne de tamis moléculaire 13 X à 50°C. Les mélanges gazeux réalisés avec le dispositif utilisé pour la calorimétrie (fig. 10) sont introduits avec la même cellule.

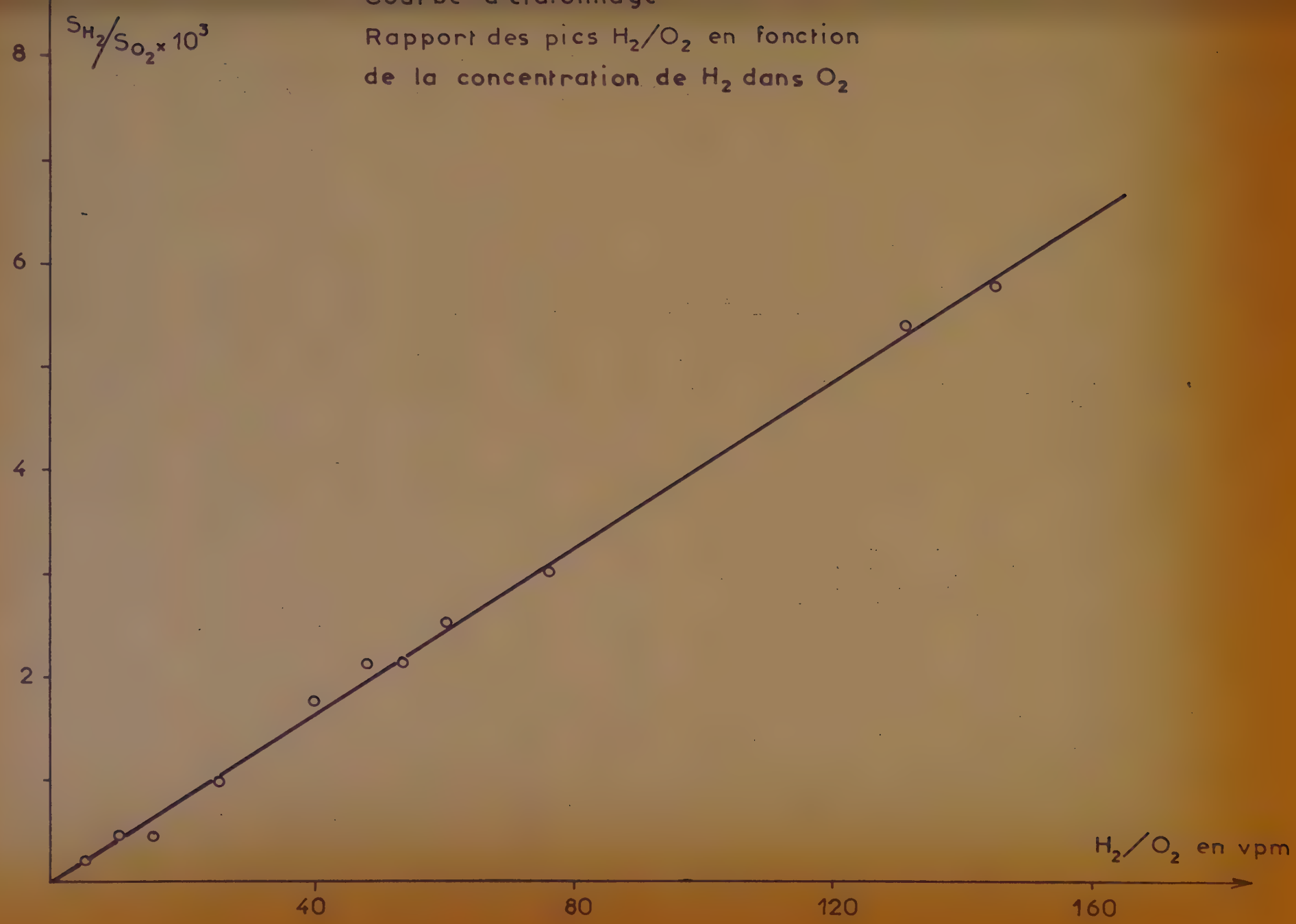
La courbe d'étalonnage obtenue (figure 15) avec des mélanges O_2 - H_2 de compositions variées montre qu'il est possible de doser environ 5 v.p.m. d'hydrogène dans l'oxygène sous une pression de 180 Torr. En effet, le coefficient relatif H_{2/O_2} est de $24,3.10^3$ v.p.m. pour un rapport des surfaces des pics égal à l'unité.

La linéarité de la réponse en fonction de la concentration est bonne. La reproductibilité des mesures étant acceptable, nous avons retenu cette méthode pour doser l'hydrogène libéré au cours de la réaction d'oxydation du potassium par l'oxygène humide.

(*) Modèle aerograph type 202

Courbe d'étalonnage

Rapport des pics H_2/O_2 en fonction de la concentration de H_2 dans O_2



22. Techniques d'étude cinétique

L'action de l'oxygène sur le sodium et le potassium à l'état solide ou liquide peut être suivie de différentes manières de façon continue ou non.

- d'après la variation de propriétés physiques de l'échantillon oxydé :

a) pouvoir réflecteur de couches minces en début d'oxydation,

b) résistivité électrique ou point de solidification du liquide dissolvant des traces d'oxyde,

c) susceptibilité magnétique pour la formation d'oxyde du type KO_2 ou NaO_2 paramagnétiques.

- d'après l'évolution de grandeurs caractéristiques, suivie de manière simple ou différentielle :

a) température, par analyse thermique

b) volume gazeux (sous pression constante) par gazométrie

c) pression (sous volume constant) par manométrie

d) poids de la phase condensée, par thermogravimétrie

Ces deux dernières méthodes ont retenu plus spécialement notre attention car elles satisfont un certain nombre d'impératifs.

Tout d'abord, une méthode continue ou semi-continue est préférable pour des études cinétiques car un même échantillon est examiné en fonction du paramètre choisi (température, pression, teneur en eau) pour des durées variables. En outre, l'évolution du système doit être suivie dès l'instant où les réactifs sont mis en contact.

En ce qui concerne l'appareillage, le dispositif utilisé doit permettre une introduction facile du métal alcalin sans risque

...

de pollution et un dégazage efficace pour ne pas contaminer les réactifs par l'eau ou les gaz adsorbés. Par ailleurs, l'enregistrement continu des indicateurs de l'appareil est souhaitable.

Les conditions de travail doivent être bien définies. Aussi, la température du métal alcalin peut être stabilisée à différentes valeurs, de même que la pression. Comme la cinétique hétérogène est une fonction de la pression, on peut supposer que cette dernière ne doit varier que de 5 % environ. Pratiquement, cette condition est réalisée en engageant une faible quantité de métal alcalin (400 mg) dans un grand volume (5000 cm^3) d'oxygène sous une pression relativement importante (180 Torr) en thermogravimétrie simple ou en injectant le réactif gazeux au fur et à mesure de sa consommation en manométrie différentielle. D'autre part, il faut engager une masse de produit assez faible pour que des méthodes sensibles soient utilisables, mais suffisante pour éviter la prépondérance des phénomènes d'absorption sur les parois de l'appareil. De plus, la surface libre du métal, au contact de l'atmosphère contrôlée du système isolé, doit être reproductible.

22.1 Manométrie différentielle

Cette technique très utilisée en cinétique hétérogène s'applique bien à l'étude de l'oxydation des métaux alcalins. Elle répond aux impératifs fixés, sauf de se prêter mal à l'enregistrement continu des quantités de gaz fixées.

a) Principe

La méthode manométrique consiste à déterminer la quantité de gaz consommée à partir d'une mesure de pression dans un appareil à volume constant. Un dispositif différentiel indique la variation du paramètre par rapport à une enceinte de référence maintenue à la pression initiale.

...

b) Appareillage

L'appareil utilisé (figure 16) est réalisé en verre pyrex selon une forme ramassée, facilitant le dégazage à 400°C, grâce à trois émetteurs I.R. disposés dans une caisse en fibrociment, recouverte intérieurement d'aluminium.

Les deux branches du manomètre sont terminées par deux réservoirs dont l'un contient le sodium ou le potassium.

c) Mode opératoire

Après dégazage et introduction du métal alcalin, le bain liquide thermostaté à 0,1°C près, est mis en place. La forme compacte de l'installation favorise une bonne définition de la température de travail.

Le métal alcalin, en coupelle de verre se présente sous forme cylindrique de 200 mm^2 de surface libre sur une épaisseur d'environ 4 mm. Des dendrites sont nettement visibles en surface.

Puis l'oxygène de teneur en eau connue est admis sous une pression indiquée par un manomètre à mercure et les mesures sont effectuées périodiquement.

d) Performances

La sensibilité du dispositif dépend de la densité du liquide manométrique qui doit, par ailleurs, être inerte vis-à-vis des réactifs engagés. Avec l'huile de silicone employée, une variation de pression de 1 mm correspond à la fixation de 3.10^{-6} atome g d'oxygène.

L'influence de la température sur les lectures est négligeable puisque les volumes des réservoirs sont égaux à 1 % près.

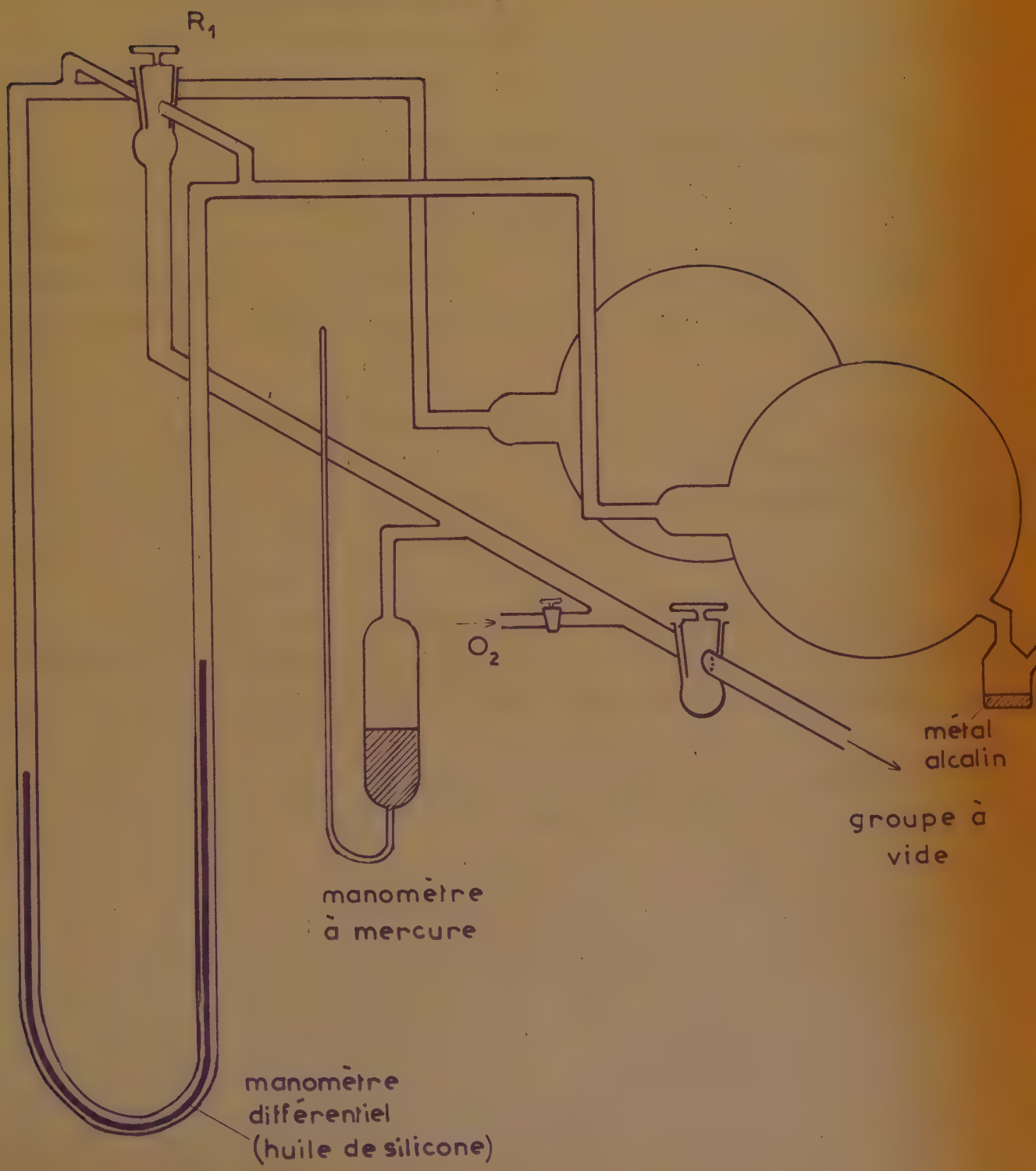
Remarque :

Un dispositif réalisé devait coupler analyse thermique différentielle et manométrie, pour suivre la température du métal

...

Figure 16

Manomètre différentiel



alcalin en fonction de la variation de pression. Mais les résultats obtenus par manométrie sont discutables et la méthode est abandonnée.

22.2 Thermogravimétrie

Deux techniques thermogravimétriques sont utilisées : l'une pseudo-différentielle, l'autre classique du type Mac-Bain.

222.1 Thermogravimétrie pseudo-différentielle

Un montage original permet l'étude isotherme et isobare des systèmes isolés en tube scellé. Le dispositif a déjà été utilisé au Laboratoire pour suivre la fixation de vapeursde potassium par des oxydes métalliques non volatils. L'installation dérive de celle qui a été conçue et réalisée par HATTERER et KESSLER (91).

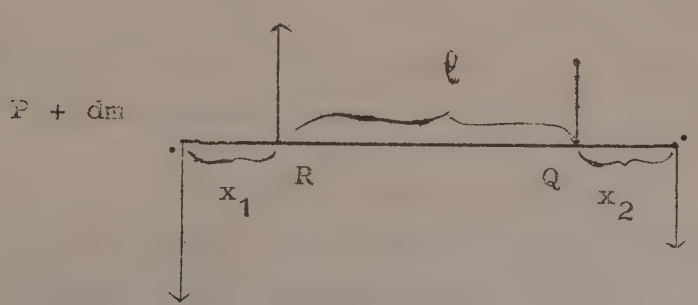
a) Principe

Un tube-laboratoire à deux boules est suspendu, d'une part à un point fixe et d'autre part, au plateau d'une balance de précision rééquilibrée périodiquement de façon à déterminer la variation de poids d'un réactif non volatil.

Connaissant

- la distance l entre le point fixe Q et le point de suspension R à la balance,
- les distances x_1 et x_2 des centres de gravité des boules aux points d'accrochage,
- la variation dF indiquée par deux pesées successives,

on calcule la variation réelle de masse dm :



...

Avant le transfert de matière, l'équilibre est :

$$Fl + px_2 = (P + dm)(1 + x_1) \qquad (1)$$

P et p désignant les masses des deux boules.

Après transfert de la masse dm, l'état d'équilibre devient :

$$(F + dF)l + (p + dm)x_2 = P(1 + x_1) \qquad (2)$$

En retranchant (1) de (2)

$$dF.l + dm.x_2 = - dm(1 + x_1)$$

dm et dF étant de signe contraire, il vient :

$$dF = dm \frac{1 + x_1 + x_2}{l}$$

Le rapport $\frac{1 + x_1 + x_2}{l}$ étant supérieur à 1, la sensibilité est augmentée. Avec le montage utilisé, ce facteur géométrique est voisin de 1,5 et permet de détecter des variations de masse, inférieures à 0,07 mg avec une balance* sensible au 1/10 mg.

b) Application à l'oxydation des métaux alcalins

Cette méthode thermogravimétrique est susceptible d'être appliquée à l'étude de l'oxydation des métaux alcalins. Le potassium, par exemple, est introduit dans l'une des boules, l'autre contenant l'oxygène élémentaire. Ce gaz est stocké, soit à l'état libre (réservoir isolé) soit sous forme combinée ou adsorbée (solide thermiquement instable).

Dans le premier cas, le potassium doit initialement être séparé du gaz par une paroi mince à ouvrir à l'instant initial. Plusieurs solutions ont été mises au point au Laboratoire (92).

Dans le second cas, divers oxydes métalliques ou des adsorbants sont envisageables.

c) Générateurs d'oxygène

L'oxygène doit être libéré sous une pression fixée à une température donnée par un solide non voltail, selon un processus réversible.

...

* balance METTLER, type H 5 GD

L'émission de gaz peut résulter, soit d'un phénomène physique de désorption, soit d'une réaction chimique d'oxydo-réduction. Le produit choisi doit satisfaire aux critères suivants :

- produit solide de purification et de séchage aisés,
- température de décomposition comprise entre 100 et 500°C,
- faible tension de vapeur du résidu.

Des données bibliographiques ont été complétées par quelques vérifications expérimentales.

- Générateur par désorption

Le charbon actif est susceptible d'adsorber l'oxygène à la température ordinaire. Mais d'après les ouvrages généraux (93-94), le gaz adsorbé est surtout restitué sous forme de CO_2 ou CO, par suite de phénomènes de chimisorption. Ainsi, pour le charbon de bois, MAC KEE (95) indique qu'à 150°C, on obtient 5 % O_2, 95 % CO_2 et des traces de CO.

D'autre part, l'oxygène adsorbé à la température de l'azote liquide est restitué dès la température ambiante (96).

Ces deux constatations font rejeter le charbon actif comme générateur d'oxygène.

D'autres substances présentent un grand pouvoir adsorbant, tels les gels de silice, d'alumine et les tamis moléculaires.

Des quantités importantes d'oxygène sont adsorbées aux basses températures, mais désorbées en plus grande partie à la température de 20°C sous p_{O_2} = 1 atm.

L'adsorption à température ordinaire est trop faible pour que ces produits conviennent à l'utilisation assignée.

- Générateur par décomposition thermique

Certains oxydes métalliques et les chlorates alcalins sont susceptibles de libérer de l'oxygène par chauffage.

...

On peut tout d'abord retenir l'oxyde d'argent Ag_2O qui se décompose par chauffage dès 200°C. La pression d'oxygène à l'équilibre atteint 421 Torr à 173°C et 720 Torr à 188°C, selon LE CHATELIER (97), alors que KENDHALL et FUCHS (98) estiment que la pression de dissociation ne peut se mesurer en-dessous de 300°C.

Selon plusieurs auteurs (99 - 100 - 101 - 102), la vitesse de décomposition n'est pas constante. La présence de métal divisé au sein du mélange, la durée de chauffage et la formation de solutions solides influencent fortement la libération de l'oxygène. La pureté semble également jouer un rôle prépondérant, car l'addition d'oxydes tels $Ba\ O_2$, CuO et CrO_3 accélère 50 fois la vitesse de décomposition (98).

D'autres difficultés proviennent du séchage. MADSEN (103) affirme qu'il est impossible de sécher ce produit sans le décomposer légèrement et se trouve ainsi en désaccord avec BAKER et RILEY (104).

Ces divers résultats parfois contradictoires et incomplets exigent une étude expérimentale des principaux facteurs conditionnant la vitesse de décomposition de l'oxyde d'argent : la température, la durée de chauffage, la quantité d'oxyde déjà formé, la présence de catalyseurs et la granulométrie.

D'autres composés sont également susceptibles de libérer de l'oxygène par simple chauffage.

Les oxydes d'argent AgO (105) et d'or Au_2O_3 (106) se décomposent de manière explosive. L'oxyde de chrome CrO_3 sublime dès 250°C.

Pour le bioxyde de manganèse MnO_2 (105), les possibilités de décomposition thermique diffèrent suivant les auteurs, les produits formés variant avec les conditions opératoires. De plus, cet oxyde retient l'eau jusqu'à 500°C.

Quant à l'oxyde de baryum BaO_2, sa pression d'équilibre

...

atteint 1 atmosphère à 795°C selon HEDWALL et ZWEIGBERGH (107). L'addition des catalyseurs permet d'abaisser la température de décomposition mais la dissociation complète est difficile à réaliser, car cette réaction endothermique n'est pas monomoléculaire. D'autre part, il est très difficile d'obtenir BaO_2 anhydre.

Un oxyde moins courant, celui de praséodyme Pr_6O_{11} (108) a une température de décomposition située au-delà de 700°C.

Aucun de ces oxydes ne peut être retenu, car leur décomposition implique de trop nombreux facteurs.

Enfin, parmi les générateurs thermiques d'oxygène, le chlorate de potassium (48) se décompose différemment suivant les conditions :

$$4\ KClO_3 \longrightarrow 3\ KClO_4 + KCl$$

$$2\ KClO_3 \longrightarrow 2\ KCl + 3\ O_2$$

L'addition de bioxyde de manganèse évite la formation de perchlorate. Toutefois, un dégagement de chlore signalé par SODEAU (109) fait rejeter l'emploi possible de ce sel.

En conclusion, la température de décomposition devant se situer entre 100 et 500°C, il faut rejeter CuO, MnO_2, PbO_2, BaO_2 et Pr_6O_{11}, mais quelques essais d'orientation avec Ag_2O peuvent être effectués.

d) Appareillage et mode opératoire

Le dispositif utilisé comprend la balance, le tube-laboratoire, le four et ses annexes (figure 17).

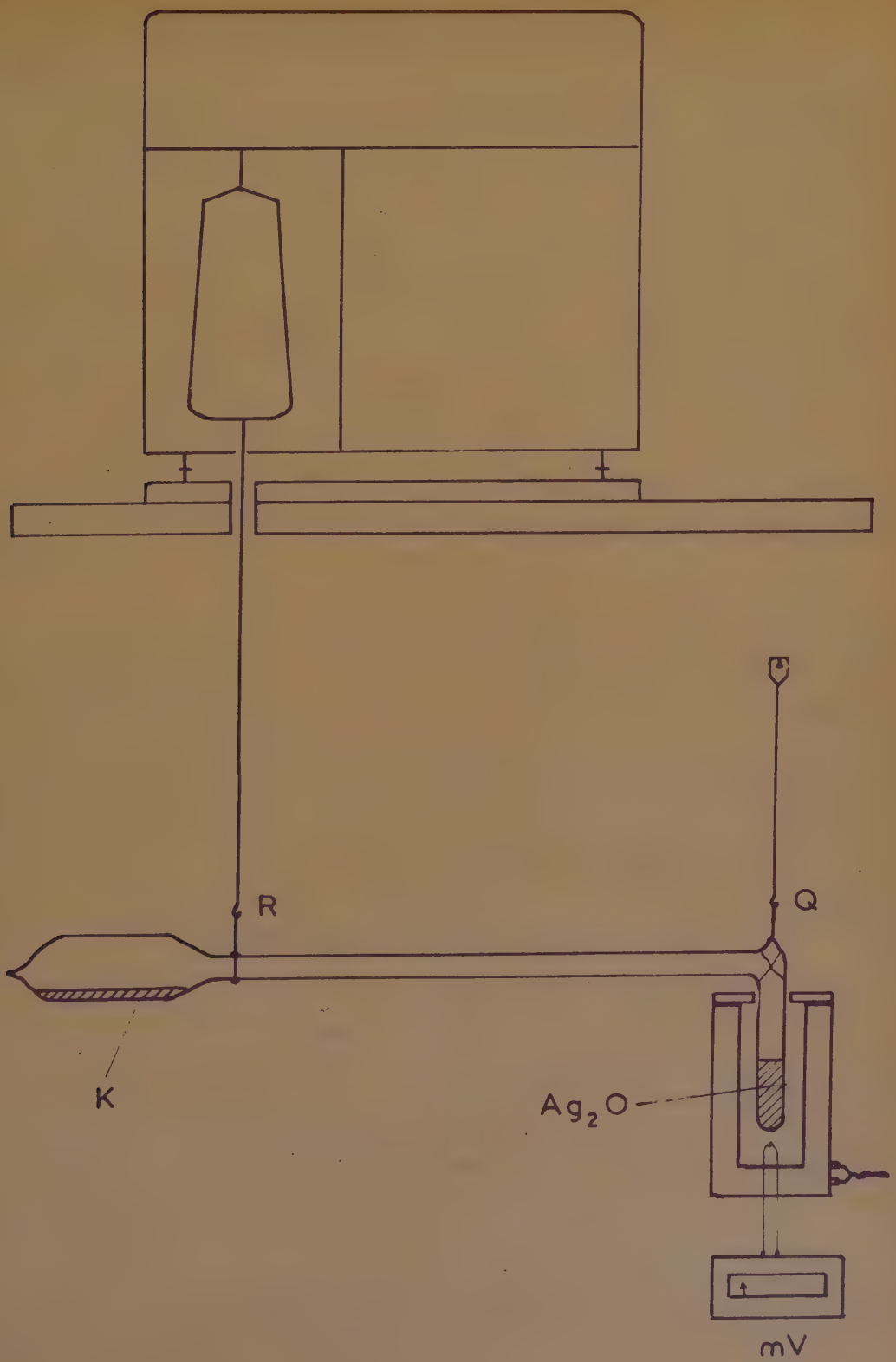
La balance analytique monoplateau est munie d'un équipage permettant d'accrocher un fil métallique fin sous le plateau. Cette balance sensible au 1/10 de mg ne peut travailler en continu et ne permet que des pesées périodiques.

Le four contient le générateur d'oxygène dans une boule

...

Figure 17

Dispositif de thermogravimétrie différentielle



placée à l'aplomb du point fixe pour éviter les perturbations dûes à la perte de poids de l'oxyde d'argent.

Remarque :

Quelques essais ont été réalisés avec une balance* qui permet le travail continu. Mais les essais d'enregistrement des indications de la balance sont décevants. Un dispositif d'enregistrement optique simple, direct, n'est pas suffisamment sensible et un système constitué par un transformateur linéaire différentiel introduit des frottements. Un ensemble à enregistrement optique a été réalisé au Laboratoire pour d'autres recherches.

Préparation du tube à deux boules

Le type de tube-laboratoire utilisé est représenté figure 18. Plusieurs tubes raccordés à une même rampe sont préparés simultanément.

L'oxyde d'argent est introduit à raison de 2 g par réservoir, puis le métal alcalin en ampoule scellée est placé à l'extrémité ouverte de la rampe qui est ensuite fermée par un rodage sphérique.

L'ensemble en verre pyrex est dégazé par chauffage à flamme nue et la pression réduite est maintenue pendant 48 heures pour éliminer l'eau éventuellement retenue par Ag_2O.

L'ampoule de potassium cassée par inclinaison du rodage sphérique est poussée dans la zone à chauffer et le rodage détaché par scellement. Le four électrique mis en place permet de répartir le métal alcalin dans les tubes par distillation.

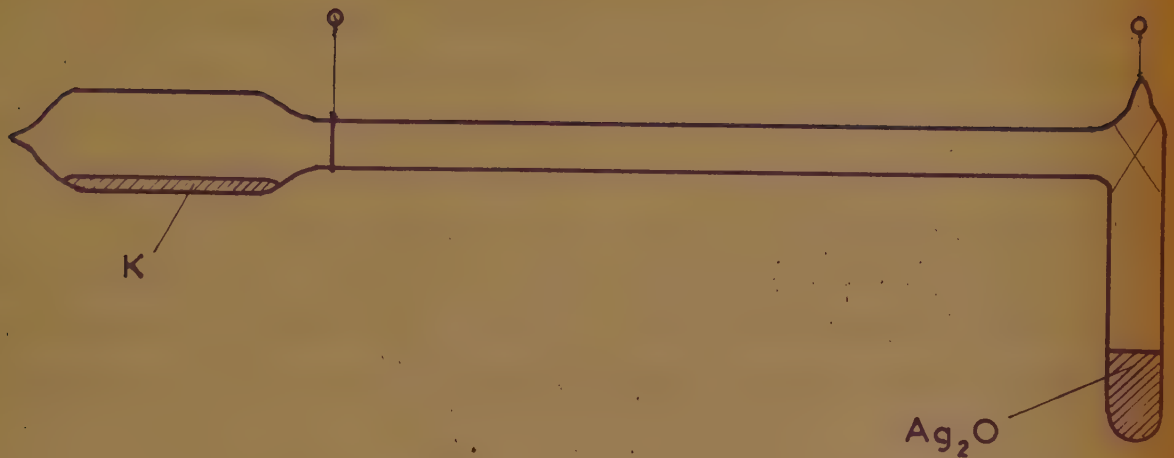
Les portions de tête et de queue sont éliminées et le métal est rassemblé dans les boules froides par chauffage à flamme nue. Puis les tubes sont détachés de la rampe par scellement pour être accrochés à la thermobalance.

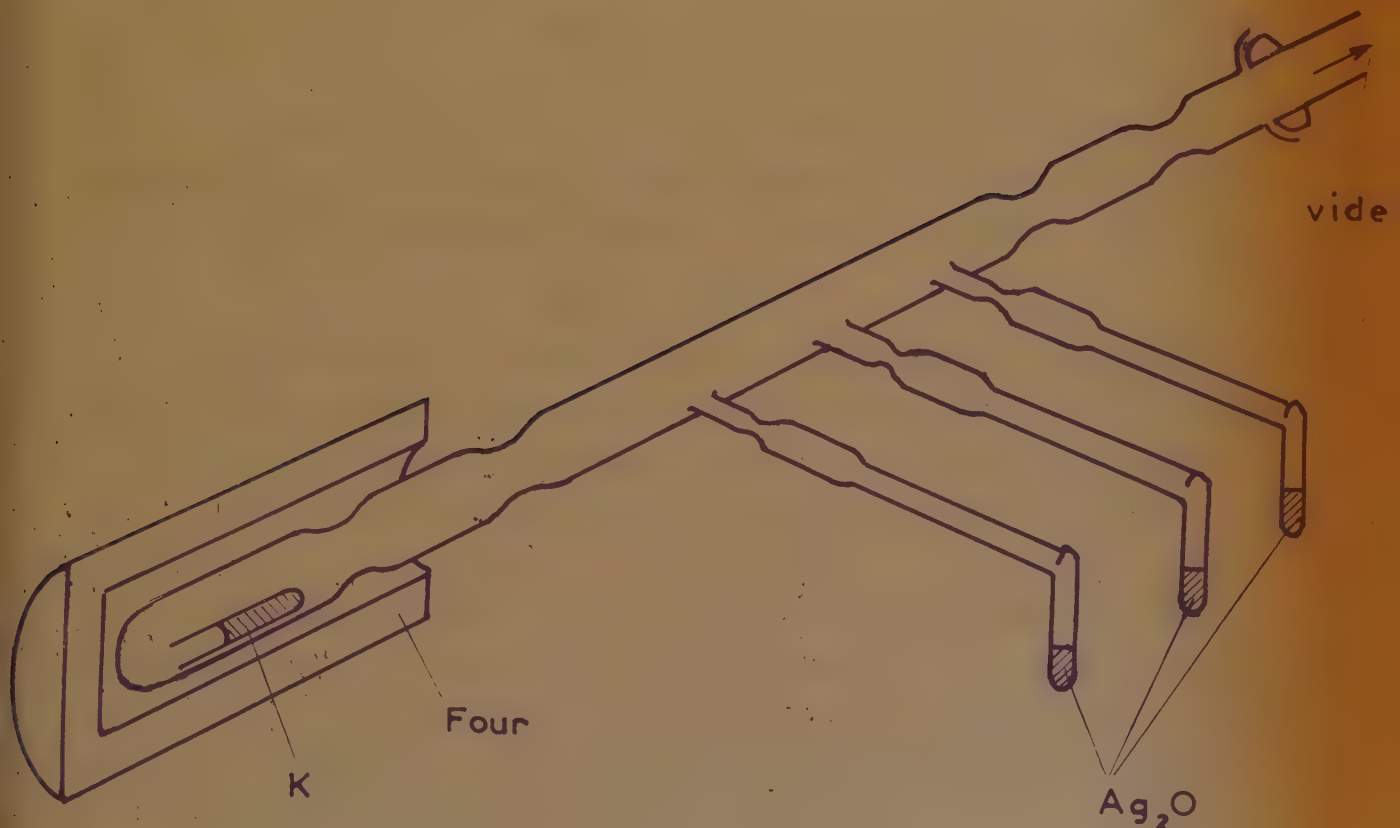
...

---

* VIVANCIL, type Talenta

Figure 18





222.2 Thermogravimétrie simple selon Mac-Bain

Nous adaptons la méthode de Mac-Bain (110) à l'étude de l'oxydation des métaux alcalins, car elle permet de travailler à des températures et sous des pressions variées avec une grande précision sur de faibles quantités de produit.

La difficulté majeure à surmonter est l'introduction du métal alcalin dans l'enceinte sans risque de contamination par l'atmosphère. Le dispositif mis au point peut servir à préparer plusieurs nacelles-échantillons qui sont étudiées séparément.

a) Principe

Dans cette technique on détermine, en fonction du temps, la variation de poids de l'échantillon métallique suspendu à un ressort de silice (ou de métal) et dont le point d'accrochage est fixe.

L'allongement du ressort peut être suivi de manière discontinue par des pointages périodiques au cathétomètre ou en continu par un dispositif optique, suiveur de niveau.

b) Appareillage

La partie principale de l'installation (figure 19) est la jaquette thermostatée (J.T.) contenant le ressort de silice fondue*. La température de l'eau circulant en J.T. est maintenue constante à 0,1°C près par un thermostat à circulation et action proportionnelle**.

Le ressort est accroché à un fil métallique fin, en alliage "Nilo 36" à très faible coefficient de dilatation thermique ($\alpha = 0{,}9.10^{-6}$ entre 0 et 100°C) et s'enroule sur un treuil T aux extrémités aimantées. Sa position est ainsi réglable par une rotation du treuil entraîné par les aimants extérieurs.

...

---

* fourni par l'I.R.C.H.A. à Paris

** Appareil LAUDA, type E 12.

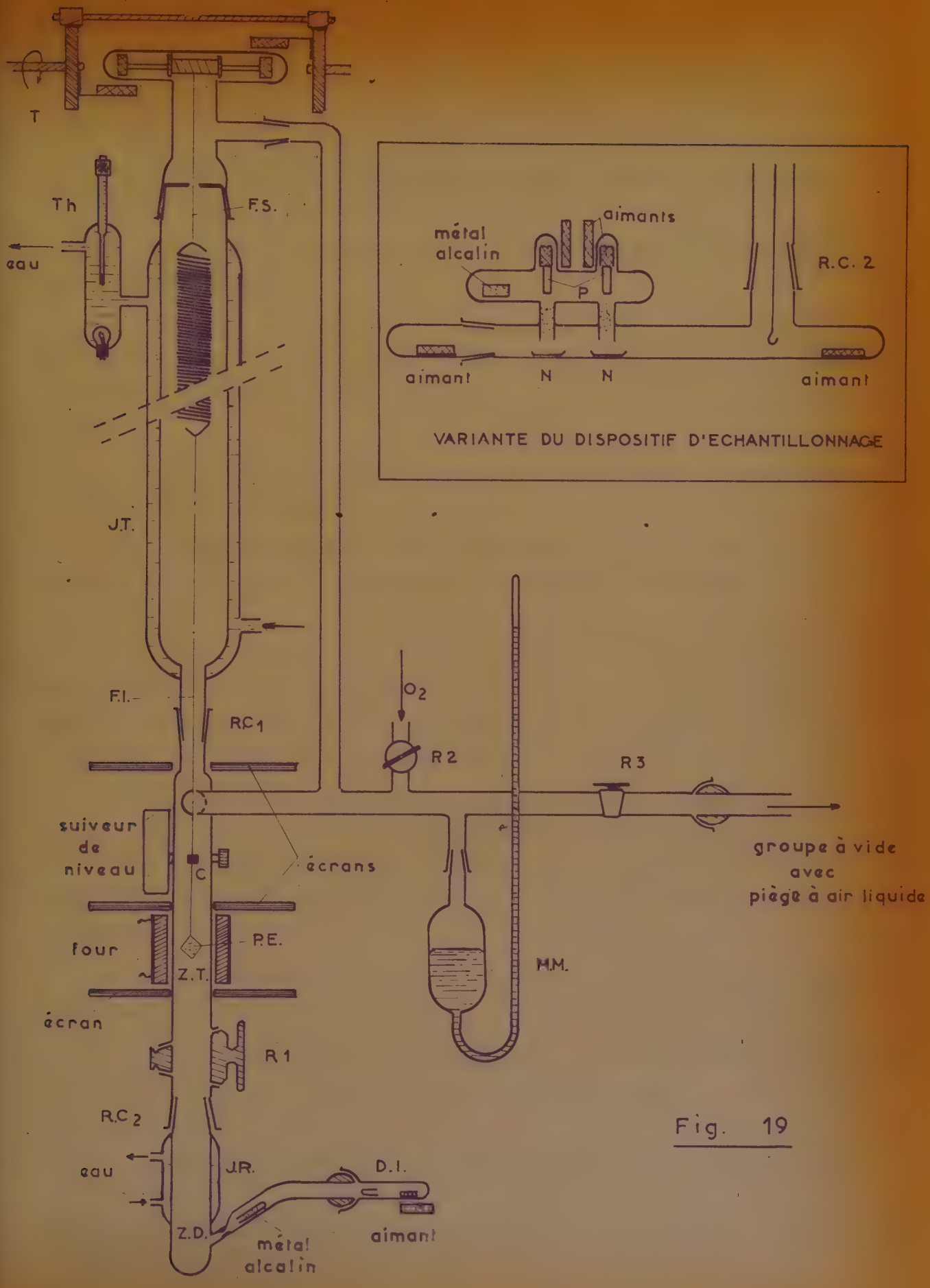

T
Th
F.S.
eau
J.T.
F.I.
RC1
O2
R2
R3
suiveur de niveau
écrans
C
groupe à vide avec piège à air liquide
four
P.E.
Z.T.
M.M.
écran
R1
RC2
eau
J.R.
D.I.
Z.D.
métal alcalin
aimant
métal alcalin
aimants
P
R.C. 2
aimant
N
N
aimant
VARIANTE DU DISPOSITIF D'ECHANTILLONNAGE

Fig. 19

A cette partie supérieure peuvent s'adapter plusieurs dispositifs suivant le problème à résoudre.

- Dispositif pour l'étude de l'oxydation de films de métal alcalin (figure 19)

Cette partie inférieure se compose d'un tube vertical avec un robinet R_1 à passage direct de 30 mm pour isoler la zone de distillation (Z. D) des autres parties de l'installation (toutes en verre pyrex).

Différentes tubulures permettent de faire le vide par R_3 ou d'introduire l'oxygène par R_2.

L'échantillon P.E. est accroché au ressort par un fil fin en pyrex (coefficient de dilatation thermique linéaire $\alpha = 32.10^{-7}/°C$)

Pour suivre les allongements dûs au gain de poids, le fil porte un mince cache trapézoïdal, placé sur le trajet d'un faisceau lumineux. La position du cache est constamment repérée par un appareil photoélectrique* associé à un enregistreur galvanométrique**. Ce dispositif est sensible au 1/100 de mm.

L'échantillon peut être chauffé par une jaquette à circulation d'eau ou un four électrique placé en Z.T. Des écrans à l'intérieur et à l'extérieur du tube inférieur, de part et d'autre du rodage RC_1, évitent les perturbations thermiques par les courants de convection.

La thermobalance ainsi réalisée permet d'étudier l'oxydation des métaux alcalins en couche mince solide.

Après dégazage de l'ensemble sous pression réduite, l'ampoule de métal alcalin est cassée en D.I. Le métal fondu par chauffage extérieur, coule en Z.D.

Le porte échantillon de surface connue est descendu et le

...

---

* SEFRAM, type suiveur pour Mac-Bain

** SEFRAM, type Graphispot.

métal distillé se condense à sa surface. Les vapeurs métalliques susceptibles de monter dans la jaquette (J.T) sont condensées par le réfrigérant (J.R)

Dispositif pour l'oxydation de métal alcalin à l'état massique, solide ou liquide

Dans cette installation, le dispositif de distillation est remplacé par une rampe horizontale (figure 20) permettant de suspendre de petites nacelles au ressort.

Ce dernier est relié à un panier pouvant recevoir la nacelle qui est descendue et montée dans le tube central séparé de l'enceinte par le robinet R_1. A la partie inférieure, un disque manoeuvré par un aimant place ce support au niveau des deux tubulures horizontales T_1 et T_2.

Les nacelles sont remplies en T_1, le métal alcalin arrivant par le tube vertical T_3. Après oxydation dans la zone T_5, la nacelle est stockée en T_2.

Le métal alcalin présente ainsi une surface de 130 mm^2 au contact de l'oxygène sur une épaisseur d'environ 3 mm.

Deux fenêtres optiquement planes permettent d'observer la nacelle à l'aide d'une loupe binoculaire et éventuellement de photographier la surface du métal.

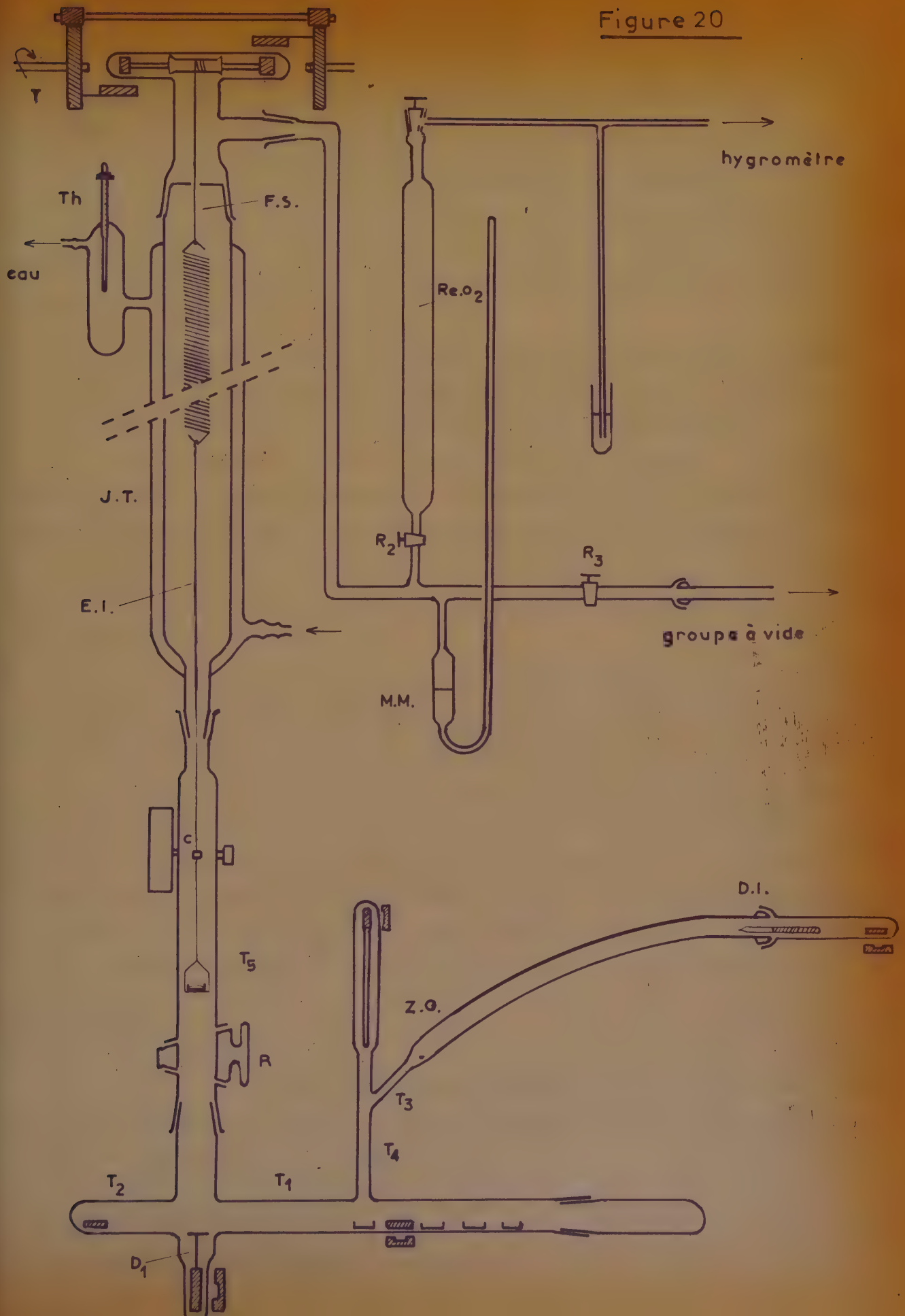
Manipulation

Le robinet R_1 étant ouvert, le groupe à vide est relié à l'installation par R_3. Seules les parties accessibles sont chauffées à flamme nue, ce qui entraîne un dégazage imparfait, non génant pour le travail sous oxygène à humidité contrôlée.

Le ressort est alors descendu en position basse, le panier reposant sur le disque D_1. L'ampoule contenant le métal alcalin est ouverte dans le dispositif habituel D.I constitué par un rodage sphérique. Poussée par un aimant, elle arrive en Z.C, où par chauffage,

...

Figure 20


T
Th
F.S.
eau
hygromètre
Re.O2
J.T.
R2
R3
E.I.
groupe à vide
M.M.
C
D.I.
T5
Z.O.
R
T3
T4
T2
T1
D1

le métal coule en T_3.

Après refroidissement, une partie est rechauffée et transférée en T_4, puis poussée par le piston, elle tombe dans une nacelle N. Cette dernière, manipulée par des aimants, est chargée sur le panier P (tamis en nickel). Le ressort est monté en position haute, puis les robinets R_1 et R_3 sont fermés.

L'oxygène, après avoir traversé l'hygromètre est introduit dans le réservoir $Re.O_2$, puis dans toute l'installation par ouverture de R_2, jusqu'à obtention de la pression de travail choisie.

Une réserve de gaz contenue dans Re O_2 permet, en cours de manipulation, le réajustement de la pression avec un oxygène de même teneur en humidité que celui introduit en début d'oxydation.

Le suiveur de niveau indique à chaque instant l'allongement du ressort et on vérifie ses indications par des pointages périodiques au cathétomètre au 1/100 mm*.

Après oxydation, soit environ huit jours, l'installation est mise sous pression réduite et la nacelle contenant le métal oxydé est descendue par R_1 ouvert, et déchargée en T_2.

Le cycle de manipulation est repris par la mise en place d'une nouvelle nacelle.

Lorsque tous les échantillons préparés ont été oxydés et ramenés en T_2, l'appareil est rempli d'azote et les produits soumis à l'analyse, éventuellement par radiocristallographie, puis, après mise en solution, par photométrie de flamme et acidimétrie.

Performances

- Variantes

. Dispositif pour l'étude des métaux liquides. Dans ce cas, la zone de travail T_5 est thermostatée par circulation d'un liquide à haut point d'ébullition**.

...

---

* Cathétomètre BOUTY

** Fluide Ultratherm LAUDA

. Installation avec circulation des gaz. Les premiers essais effectués ont montré que l'eau contenue dans l'oxygène jouait un grand rôle dans la cinétique d'oxydation. Mais cette teneur en humidité peut varier en cours d'expérience par des processus physiques (adsorption) et des réactions chimiques (métal et oxyde alcalin). Aussi, le taux d'humidité a par la suite été maintenu constant par passage des gaz sur un hydrate salin. La circulation est assurée par une turbine entraînée extérieurement par un agitateur magnétique (figure 21) La température de l'hydrate étant constante ($\pm$ 0,1°C) la tension de vapeur d'eau dans l'enceinte est définie. Nous utilisons Li Br, 2 H_2O et LiCl, H_2O qui possèdent de faibles tensions de vapeur d'eau aux températures ordinaires (- 10° à + 30°C).

Par exemple p_{H_2O} = 0,4 Torr avec LiCl, H_2O à 30°C (111-112) et p_{H_2O} = 2,80 Torr avec LiBr, 2 H_2O à 32°C (111-112).

Certaines valeurs discordantes de la littérature ont dû être vérifiées par manométrie. L'échantillon en enceinte thermostatée à $\pm$ 0,1°C près, la pression d'équilibre est indiquée par un manomètre à mercure dont les niveaux sont mesurés au cathétomètre au 1/100 de mm.

- Stabilité de la température et de la pression

Il est nécessaire de réaliser une bonne thermostatation du ressort de silice, car sa longueur varie avec la température suivant la loi (113)

$$\Delta L = 1{,}23.10^{-4}\ k/M + \frac{m}{2} / \Delta T$$

Soit pour le ressort utilisé

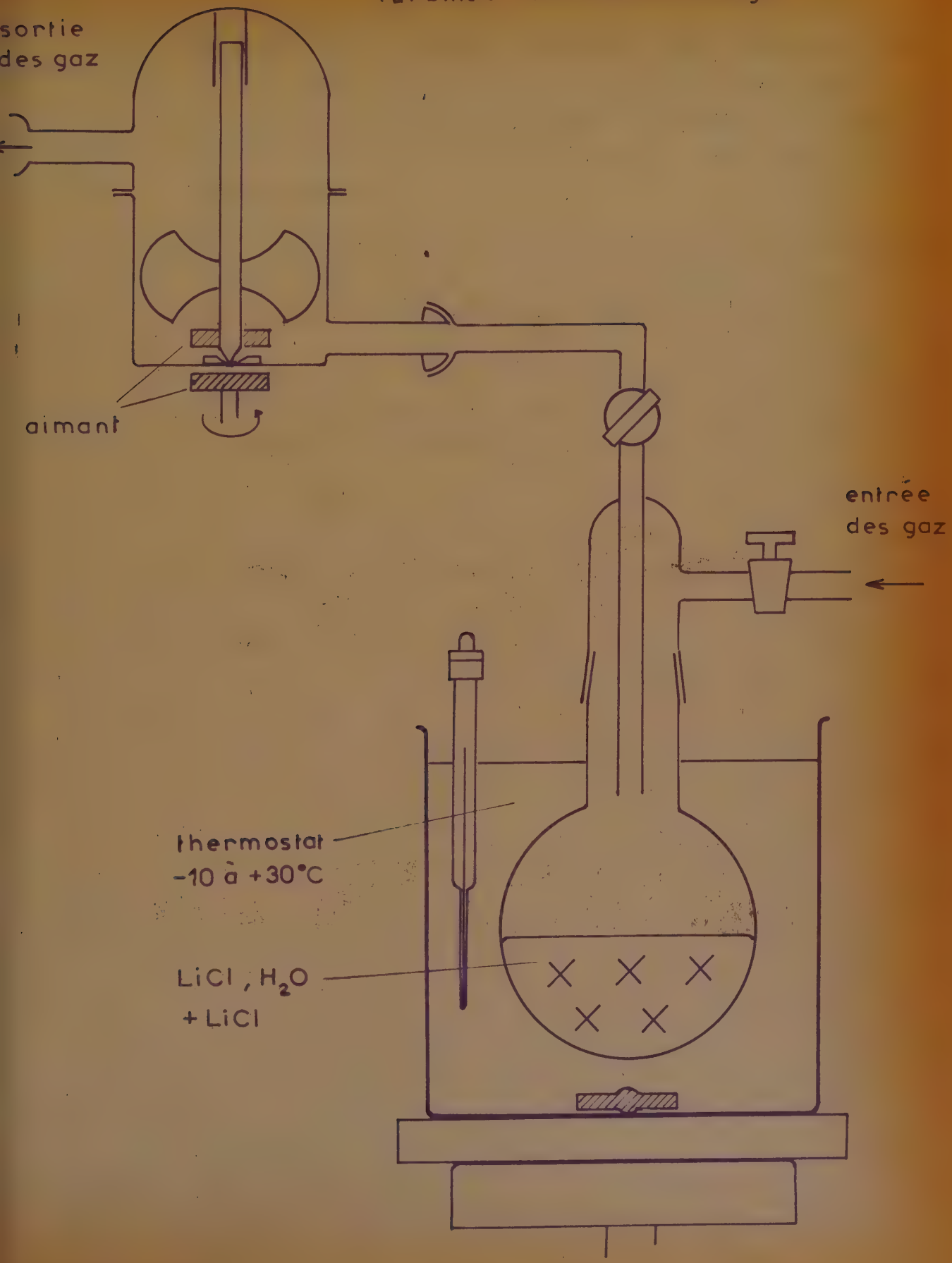
$$\frac{\Delta L}{\Delta T} = 1{,}23.10^{-4}.0{,}200(1{,}5 + 0{,}200) = 0{,}418.10^{-4}\ \text{mm/mm de ressort.}$$

Pour le ressort d'environ 1 m, la variation de longueur sera de 0,042 mm/°C. Les perturbations thermiques au 1/10°C près ne seront pas détectées à moins de $\pm$ 0,004 mm près.

...

Figure 21

Turbine à circulation des gaz



D'autre part, les mesures cinétiques sont effectuées dans une enceinte d'un volume d'environ 5000 cm^3 et la pression jouant un rôle important, cette grandeur est maintenue constante à 5 % près de sa valeur initiale par réajustement manuel grâce à une réserve de gaz.

- Sensibilité

Avec un ressort dont l'allongement est de 0,200 mm/mg, on peut observer la fixation de 3.10^{-6} atome g. d'oxygène, puisque le suiveur utilisé détecte une variation de longueur de 0,01 mm.

Les techniques de mesure et d'analyse ainsi mises au point permettent d'étudier l'influence de divers facteurs retenus pour l'action de l'oxygène sur le sodium et le potassium.

3. DONNEES NOUVELLES

Des trois techniques précédentes, nous avons principalement utilisé la thermogravimétrie Mac-Bain, accessoirement la manométrie différentielle et sommairement la thermogravimétrie différentielle.

31. Résultats expérimentaux

31.1 Thermogravimétrie pseudo-différentielle

Une série d'expériences préliminaires examine le comportement du potassium dans l'oxygène libéré par Ag_2O.

Les pesées effectuées dans les mêmes conditions permettent d'établir l'augmentation de poids par unité de temps. La pression d'oxygène est définie par la température du générateur d'oxygène Ag_2O. Les courbes obtenues (figure 22) montrent que la quantité d'oxygène fixée par le potassium à 22°C est importante au début, puis diminue lentement.

Ces courbes représentatives de l'augmentation de poids m du potassium en fonction du temps t, peuvent être mises sous la forme $m = k \text{ Log } t$ (figure 23).

L'allure générale de ces isothermes E à deux segments linéaires conduit à envisager deux régimes successifs :

$$\left.\begin{array}{ll} m = k_1 \text{ Log } t & \text{(avant la cassure)} \\ m = k_2 \text{ Log } t & \text{(après la cassure)} \end{array}\right\} \text{ avec } k_1 < k_2$$

Toutefois, pour la courbe n°4 obtenue sous la plus faible pression d'oxygène ($\theta^{°C}_{Ag_2O} = 150°C$) on a $k_1 > k_2$.

D'autre part, les courbes (E_2 et E_5) obtenues avec l'oxyde d'argent chauffé à 250 et 270°C respectivement ne se situent pas entre celles (E_1 et E_3) résultant de sa décomposition à 200 et 300°C.

...

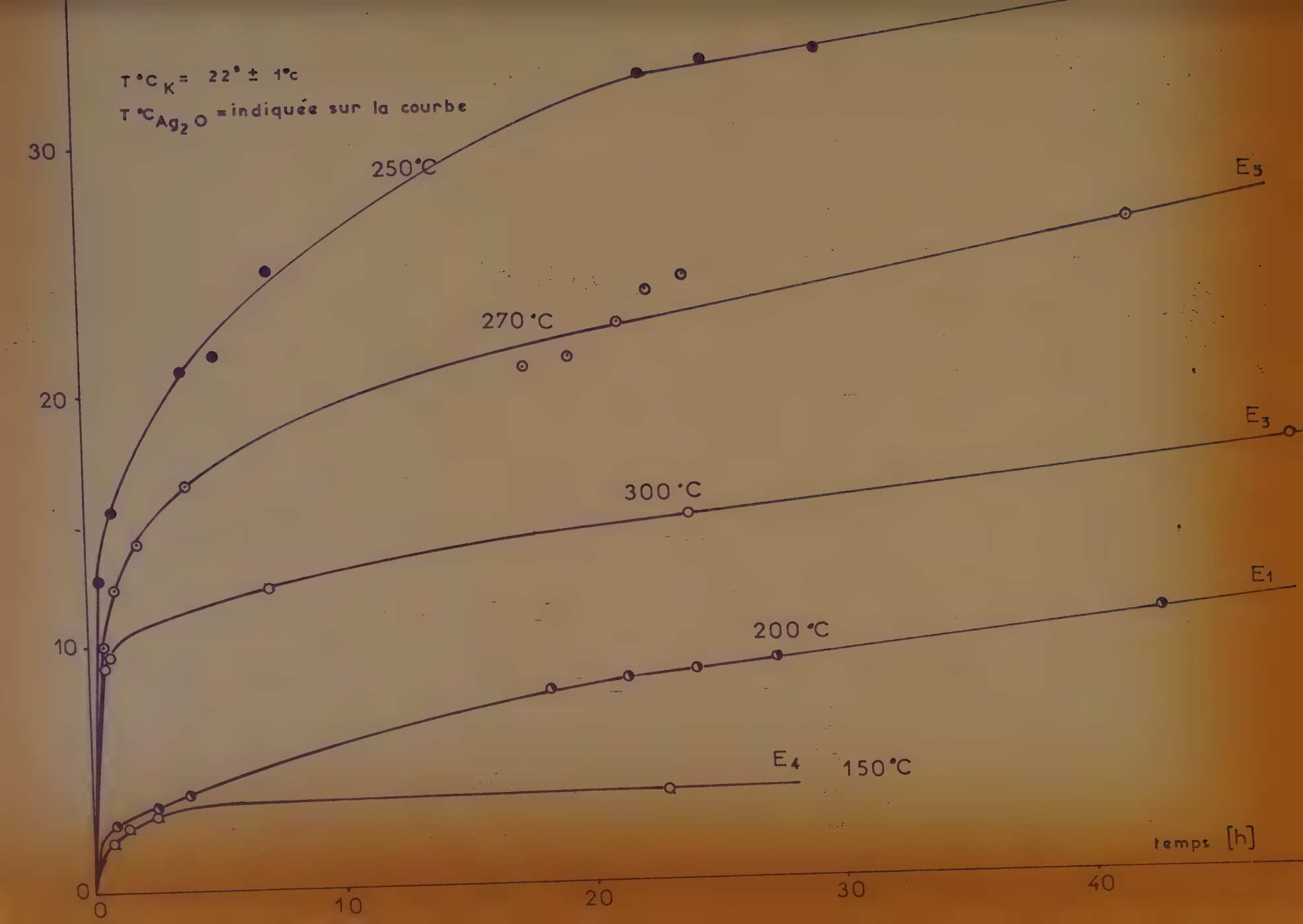
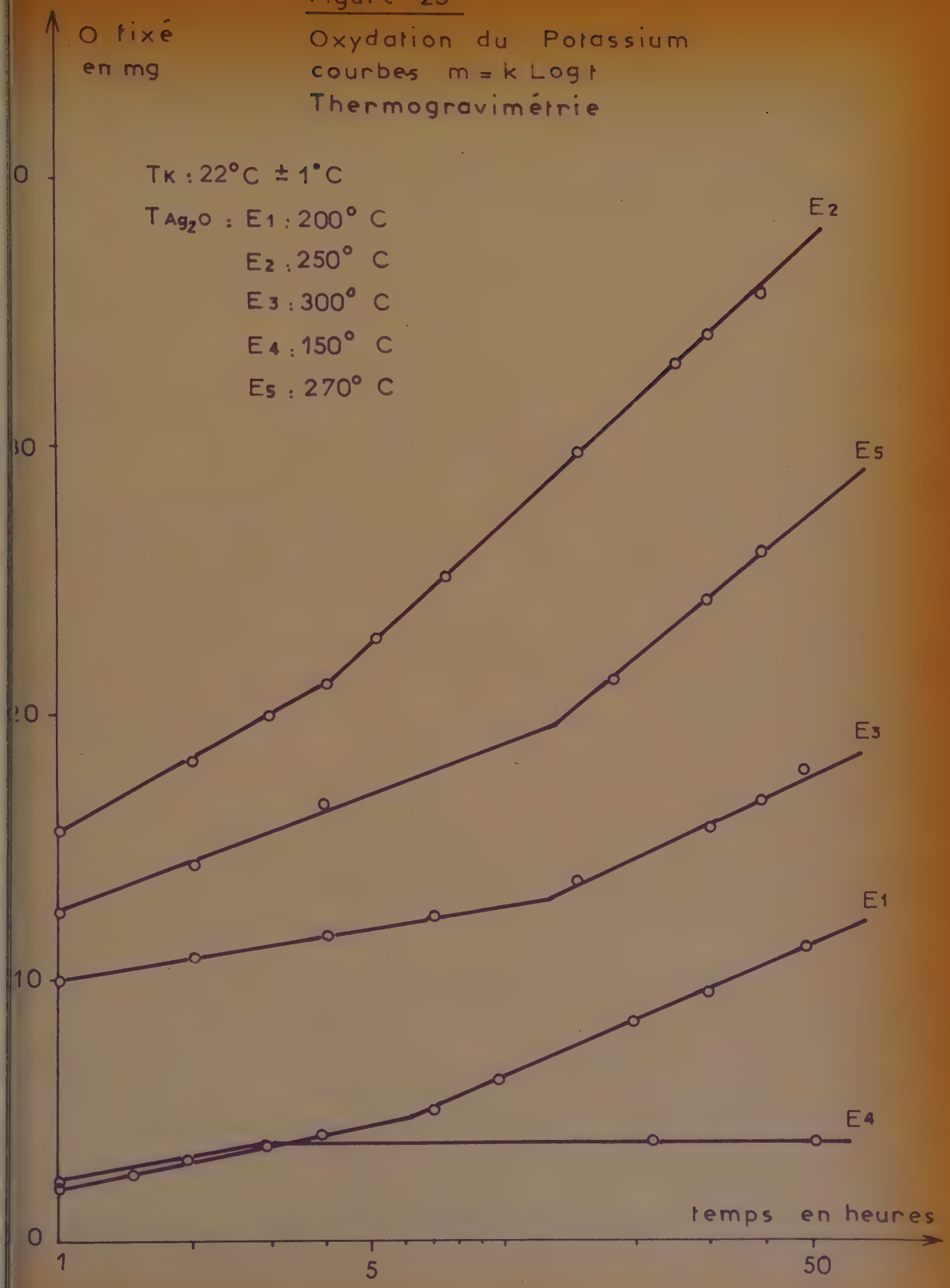

T°C K = 22° ± 1°c
T°C Ag2O = indiquée sur la courbe
250°C
270°C
300°C
200°C
150°C
E5
E3
E1
E4
30
20
10
0
0
10
20
30
40
temps [h]

Figure 23

Oxydation du Potassium
courbes m = k Log t
Thermogravimétrie



Ces anomalies peuvent s'expliquer par une décomposition irrégulière, incomplète et trop lente de l'oxyde d'argent. L'oxygène est libéré en quantités variables et insuffisantes avec une vitesse trop faible, surtout aux basses températures.

Ainsi, dans le second stade, après une dizaine d'heures, on doit observer la cinétique de décomposition de l'oxyde d'argent, plus lente que la cinétique d'oxydation du potassium.

Ces difficultés justifient la mise au point d'autres techniques d'étude de l'oxydation.

31.2 Manométrie différentielle

Les valeurs indiquées pour la pression et la teneur en eau sont les valeurs initiales. La pression est maintenue constante à 5 % près, alors que l'humidité est susceptible de varier au cours des expériences.

Le dégagement d'hydrogène suivant $M + H_2O \longrightarrow MOH + 1/2H_2$ ne perturbe pas les mesures : d'après des déterminations postérieures, sa teneur maximale n'atteint que 250 vpm, correspondant à 0,05 Torr seulement.

312.1 Sodium

Essais d'orientation

Quatre essais sont effectués en vue de tester la méthode utilisée, avec de l'oxygène de qualité "pur", mais de teneur en eau inconnue (figure 24).

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Conditions \ essai	F_1	F_2	F_3	F_4
Température de l'enceinte °C	21	50	85	105
Température ambiante °C	21	22	22	22
Pression d'oxygène Torr	251	251	246	257

...

Figure 24

OXYDATION DU SODIUM - Série F -

Méthode Manométrique

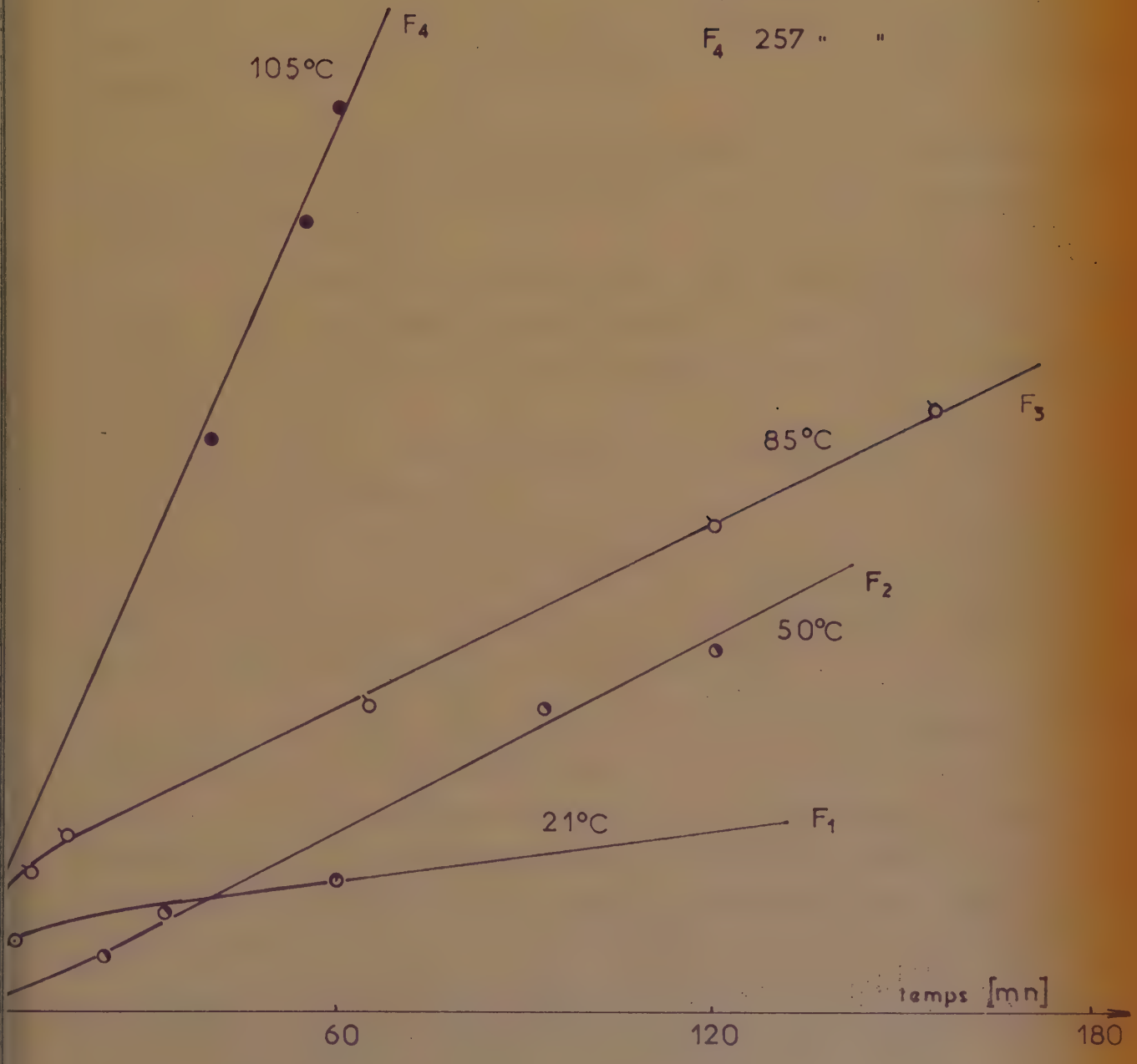
Δn (huile silicone) [mm]

pO_2 = F_1 251 ± 1 Torr

F_2 251 " "

F_3 246 " "

F_4 257 " "



L'augmentation de poids du métal alcalin (proportionnelle à la variation de pression mesurée par la dénivellation du fluide manométrique) est représentée en fonction du temps, par les courbes de la série F. La température des réactifs joue ainsi le rôle d'un paramètre.

La courbe F_2 paraît anormale par sa pente initiale et finale ; les autres essais conduisent à des observations intéressantes.

L'oxydation s'effectue avec une vitesse très élevée, pendant les cinq premières minutes, et qui ne dépend pas de la température de travail.

Le phénomène étudié à 21°et 85°C évolue ensuite de façon d'autant plus lente que la température est plus basse. D'après l'essai à 21°C, poursuivi durant 48 heures, cette seconde phase suit une loi linéaire.

Ces deux stades observés dans l'oxydation du sodium s'interprètent aisément.

- le premier est dû à la constitution du film d'oxyde à la surface libre du métal. Pour une consommation d'oxygène correspondant à une dénivellation manométrique Δn = 10 mm, la couche d'oxyde supposée être Na_2O atteint 4,2 10^{-3}mm.

- le second résulte de la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde non protectrice.

Dans l'expérience F_4 à 105°C avec le sodium liquide, l'oxygène est fixé très rapidement selon une loi quasi linéaire, sans différenciation des deux phases précitées . Selon BERNARD (114) on peut admettre :

- Soit un accès direct du gaz à la surface du métal liquide par suite de l'agitation thermique détruisant la couche d'oxyde responsable du phénomène de diffusion.

...

- Soit une réaction à la surface externe de l'oxyde solide avec une vitesse constante inférieure ou voisine de celle de diffusion des ions métalliques (relativement à basse pression et haute température).

Le phénomène de dissolution de Na_2O dans le sodium liquide ne paraît pas devoir intervenir car pour la saturation (15 ppm Na_2C dans Na) la dénivellation $\triangle n$ calculée $4,5.10^{-2}$ mm, n'est pas détectable par le manomètre utilisé.

L'anomalie observée pour l'essai F_2 peut s'expliquer par un taux d'humidité différent. En conséquence, l'oxygène engagé dans les essais suivants est contrôlé par l'hygromètre électrolytique.

- Influence de la teneur en eau de l'oxygène (figure 25)

Deux essais d'orientation avec de l'oxygène "pur" sous 332 $\pm$ 1 Torr à 20 $\pm$ 0,1°C, montrent que les vitesses d'oxydation sont faibles. Par la suite, ce facteur sera étudié par thermogravimétrie avec enregistrement, méthode plus sensible et plus commode.

Cependant, la vitesse qui augmente avec la quantité d'eau contenue dans l'oxygène est constante : les courbes isohydres isothermes $\triangle n = f/t$) sont des droites.

BESSON et TOUZAIN (14) signalent que pour le sodium fondu, entre 98 et 110°C, la loi cinétique est de la forme $(\triangle m)^n = kPt$. Dans cet intervalle de température n compris entre 1 et 3 passe par un maximum voisin de 2,7 vers 106°C. Selon nos résultats confirmant des travaux antérieurs (60 - 115) l'exposant n est égal à l'unité à 20°C pour le métal solide.

312.2 Potassium

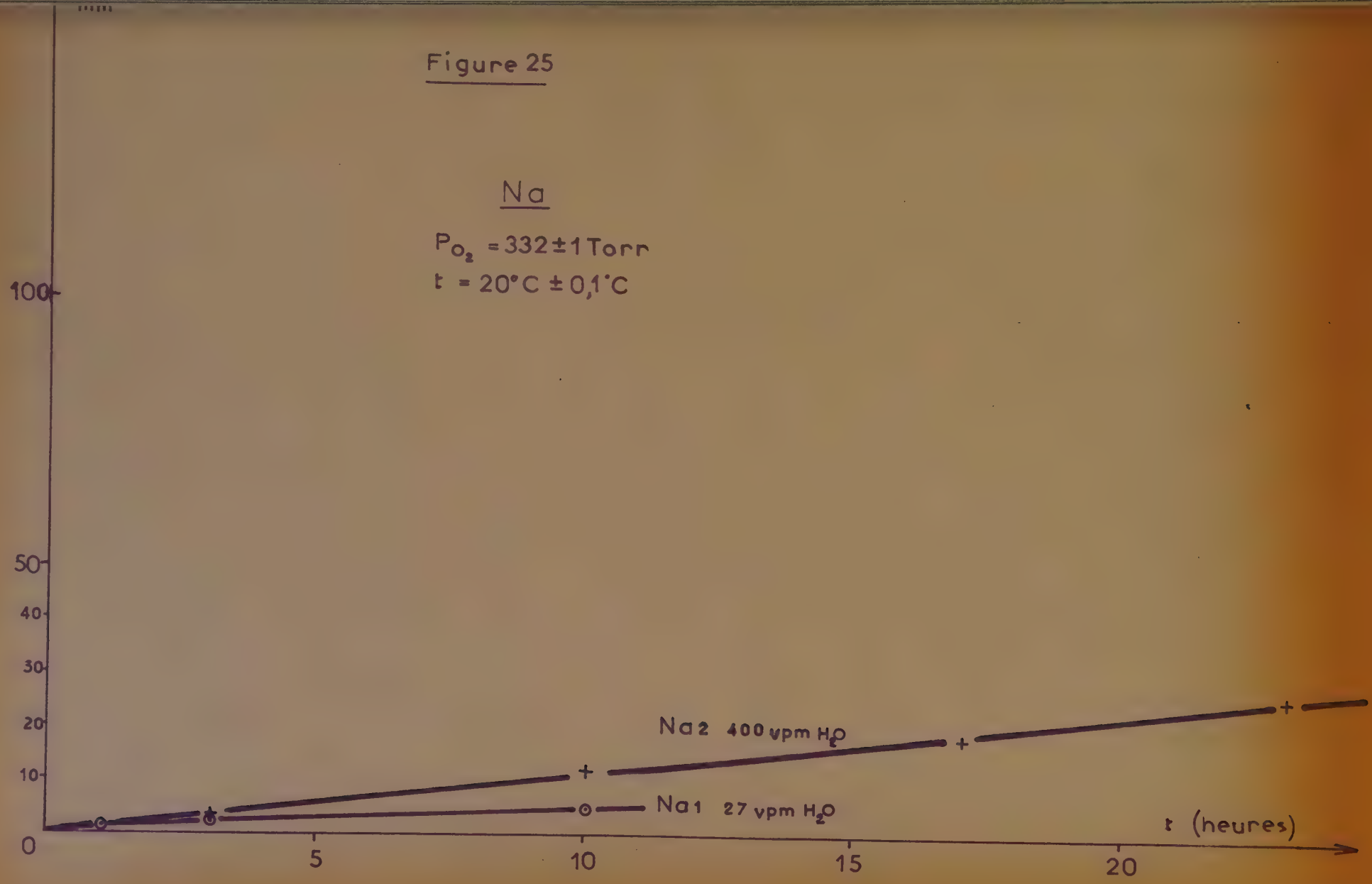
Deux facteurs importants sont mis en évidence en utilisant de l'oxygène "pur".

- Influence de la teneur en eau de l'oxygène

Dans cette étude à 20 $\pm$ 0,1°C, sous une pression totale

...

Figure 25


Na
P_{O_2} = 332 ± 1 Torr
t = 20°C ± 0,1°C
100
50
40
30
20
10
0
5
10
15
20
t (heures)
Na2 400 vpm H_2O
Na1 27 vpm H_2O

de 332 $\pm$ 1 Torr, les courbes représentatives (figure 27) ont une forme générale sigmoïde. Cependant, compte-tenu des résultats postérieurs, on peut distinguer quatre parties.

1. Une période d'initiation à vitesse v_1 trop élevée pour être perceptible,
2. Une période à vitesse v_2 faible
3. Une période à vitesse v_3 élevée
4. Une période à vitesse v_4 faible constituant le palier final.

Par leur position respective, les courbes montrent une certaine influence de la teneur en eau, la vitesse d'oxydation variant dans le même sens que l'humidité.

La fixation d'oxygène débute par une phase assez lente (v_2) qui semble peu influencée, pendant la première heure, par la quantité d'eau (figure 28).

Après 3 à 4 heures, la vitesse s'élève rapidement et cette phase correspond à une équation $\triangle n = at + b$. Le coefficient a représente la vitesse v_3 et varie linéairement avec le nombre de v.p.m. d'eau (figure 29).

Ensuite la vitesse diminue et cette phase finale peut être dûe à l'oxydation de K_2O_2 en KO_2 ou à l'existence d'une couche d'oxyde trop épaisse.

Une représentation en coordonnées semi-logarithmiques n'apporte pas de renseignements supplémentaires.

- Influence de la pression d'oxygène (à 20°C)

Par rapport à la série précédente, les courbes (figure 30) de même allure, sont plus dispersées et nettement différentes dans la phase initiale à vitesse v_2. La pression semble donc avoir une grande influence sur la cinétique d'oxydation. Dans l'oxygène de taux d'humidité invariable sous des pressions totales décroissantes, le nombre de molécules d'eau est abaissé. Aussi, avons nous essayé

...

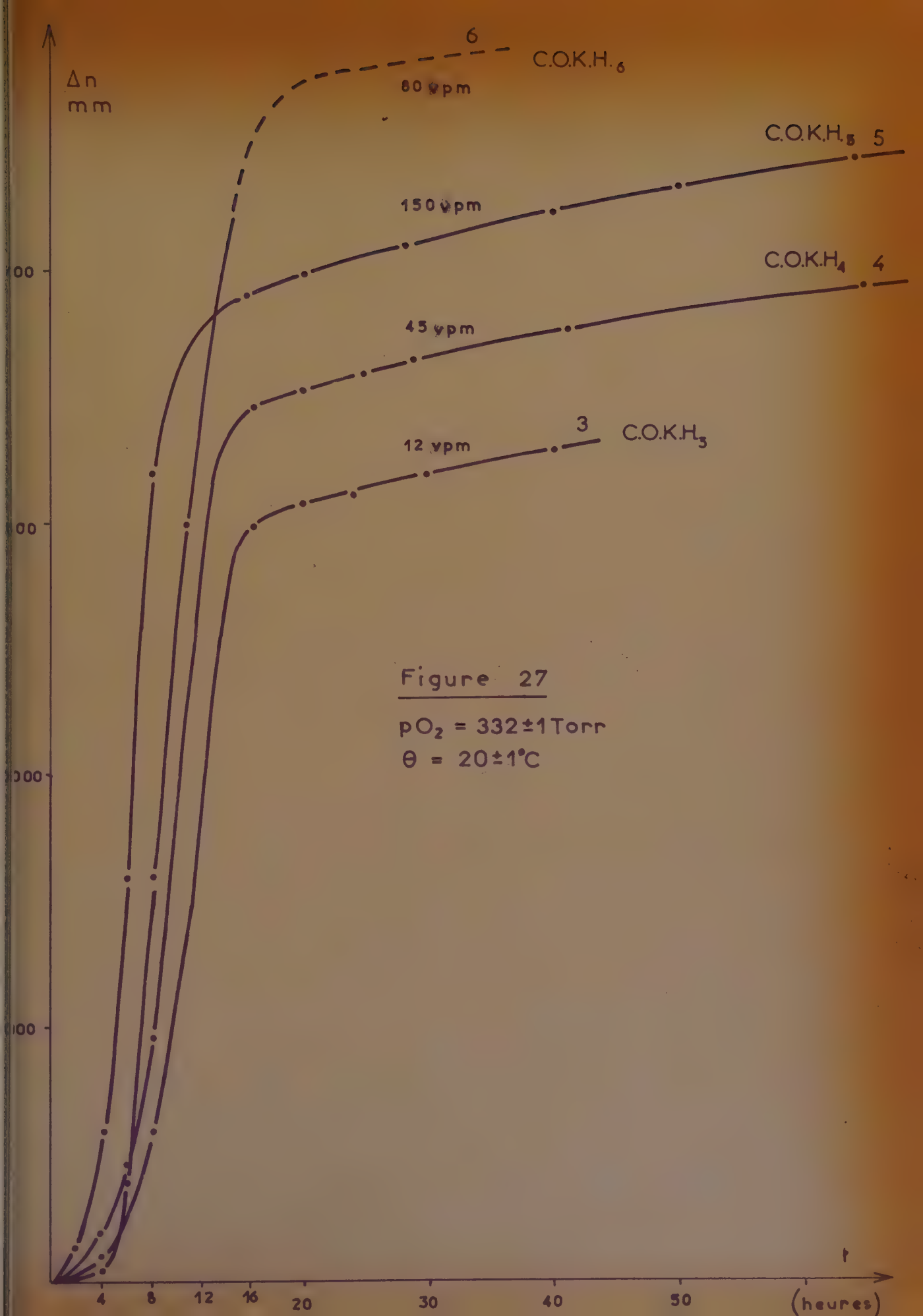


Figure 27

pO_2 = 332±1 Torr

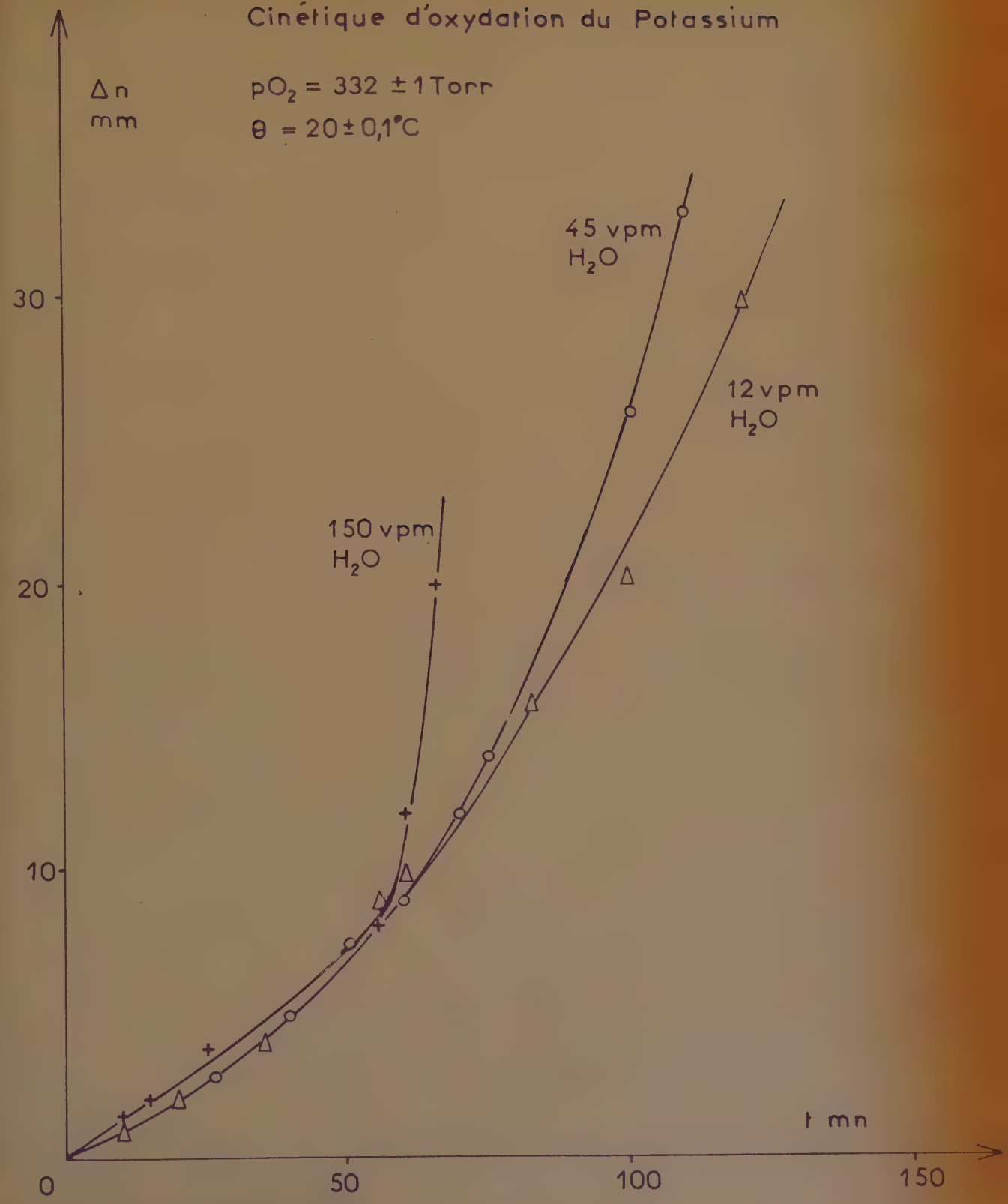
θ = 20±1°C

Figure 28

Cinétique d'oxydation du Potassium

$pO_2 = 332 \pm 1$ Torr

$\theta = 20 \pm 0{,}1$°C



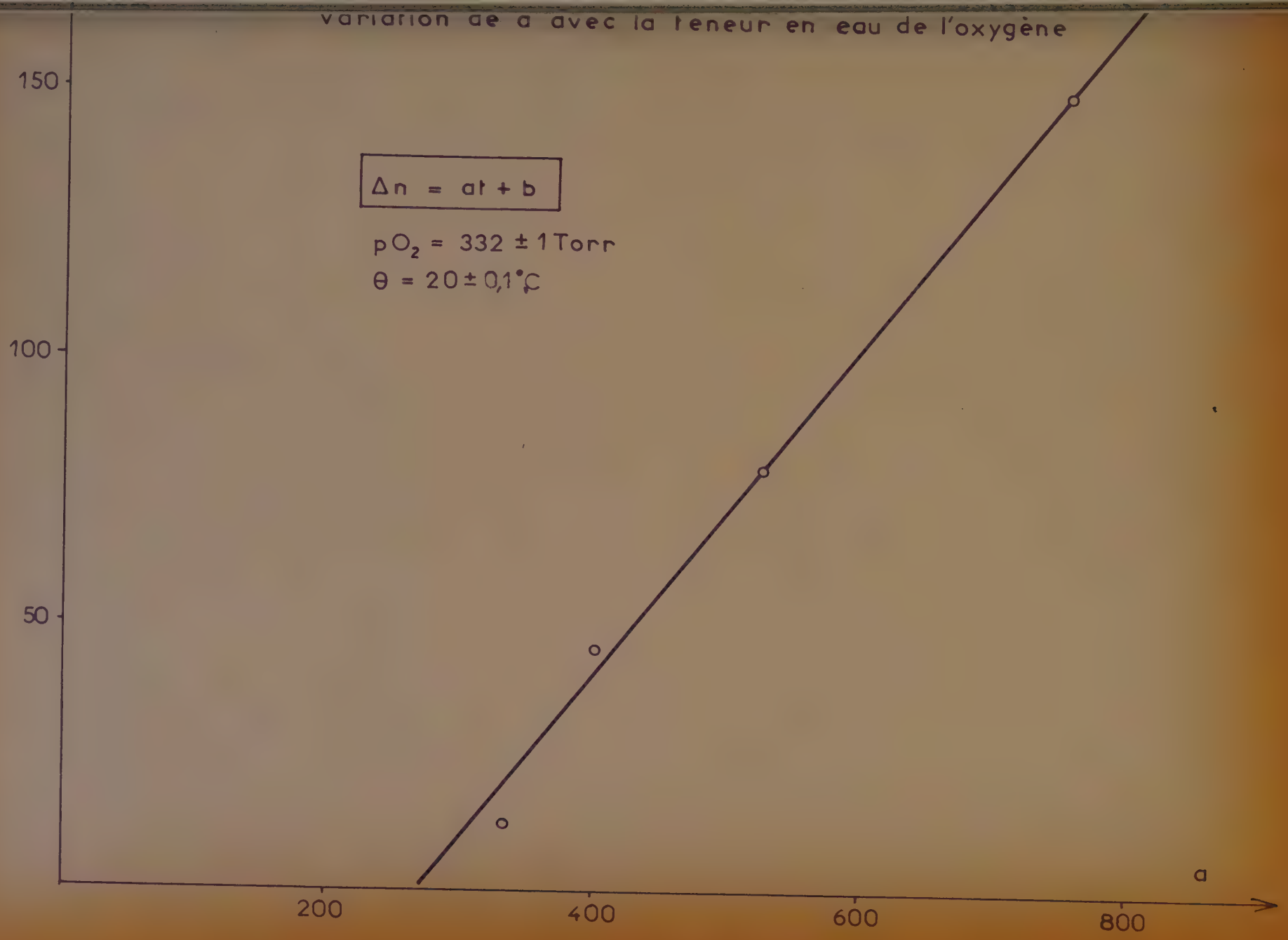
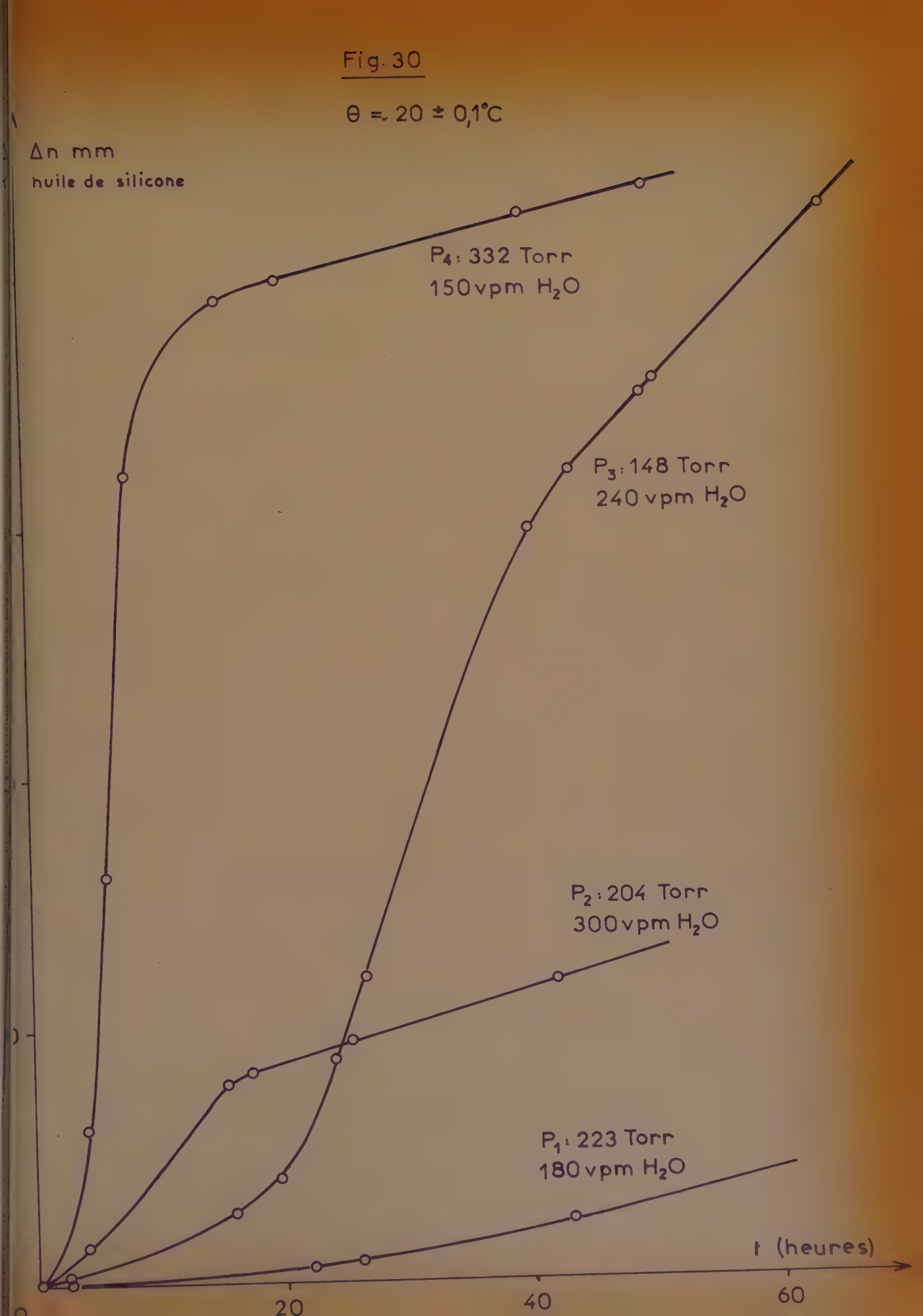

Variation de a avec la teneur en eau de l'oxygène
150
100
50
$\Delta n = at + b$
$pO_2 = 332 \pm 1$ Torr
$\theta = 20 \pm 0{,}1$°C
200
400
600
800
a

Fig. 30

$\theta = 20 \pm 0{,}1°C$



de maintenir ce nombre constant (48.10^{16}) en proportionnant la teneur en eau de l'oxygène utilisé à la pression initiale.

Cependant, en faisant varier p_{O_2} et le nombre de v.p.m. d'eau dans le gaz, on change le rapport $\frac{p_{O_2}}{p_{H_2O}}$ qui, selon LONGTON (11) influence nettement l'oxydation du sodium. Peut-être en est-il de même pour le potassium.

Essai	p_{O_2} Torr	Nb v.p.m. H_2O	p_{O_2}/nb v.p.m. H_2O	m. at. K engagé	nb molécules H_2O
1	223	180	1,24	13,15	48.10^{16}
2	204	300	0,68	explosion à la dissolution	72.10^{16}
3	148	240	0,62	18,45	43.10^{16}
4	332	150	2,0	14,67	57.10^{16}

La dispersion des courbes ne permet pas d'expliquer clairement l'influence de la pression avec l'oxygène humide. En fait, plusieurs facteurs varient simultanément et conjuguent leurs effets.

312.3 Alliages sodium-potassium

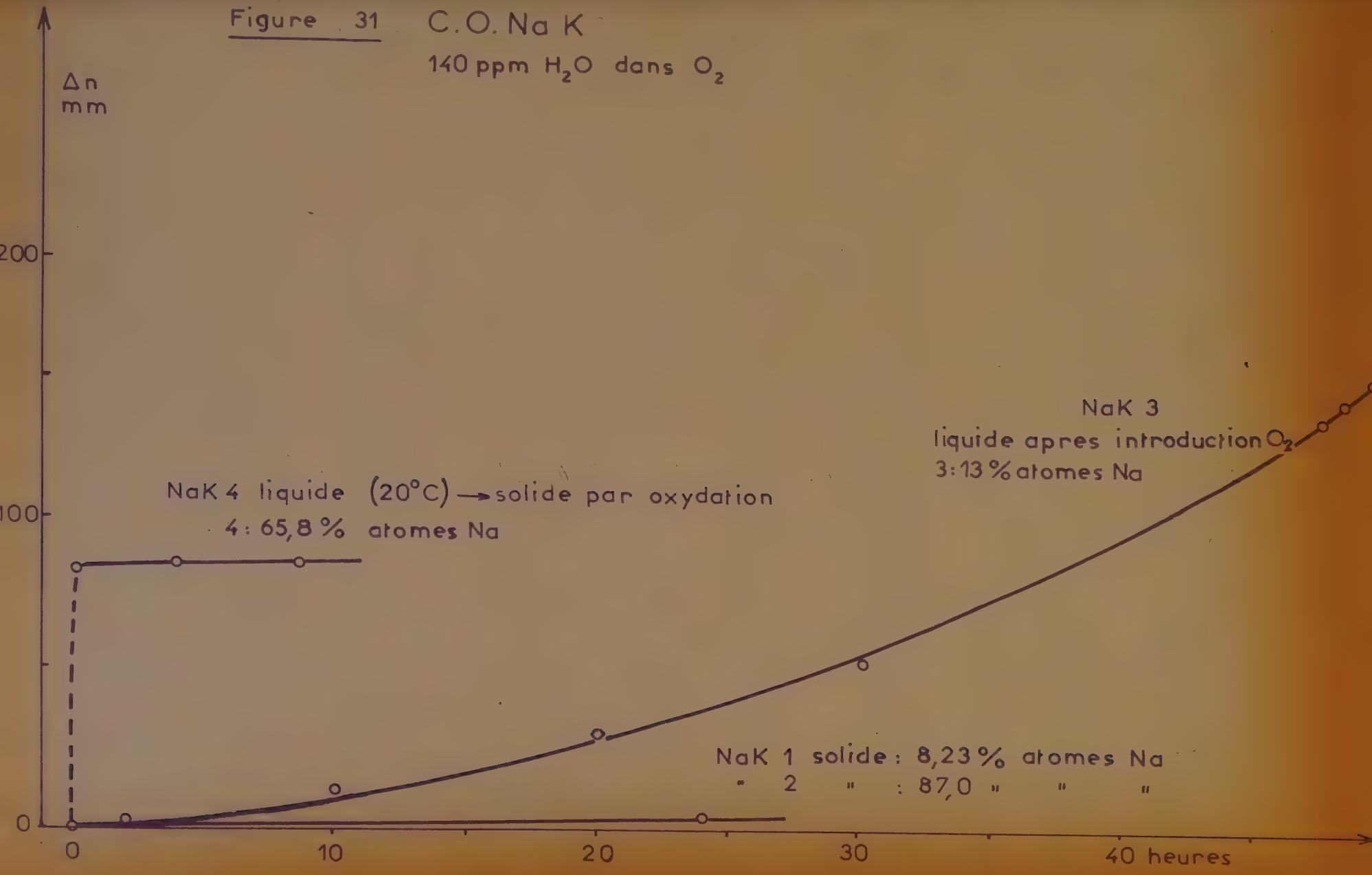
Les résultats de quelques essais d'oxydation isobare isohydre avec l'oxygène pur à 140 v.p.m. d'eau sont représentés figure 31. Suivant le point de fusion du mélange NaK, on peut considérer différents cas :

- Alliages solides à 20°C (n°1 et 2)

...

Figure 31 C.O. Na K

140 ppm H_2O dans O_2



La vitesse d'oxydation est très faible et voisine de celle du sodium dans les mêmes conditions. Elle ne semble pas dépendre sensiblement de la composition.

Cette inertie peut être dûe à l'existence de composés du type MOM' connu pour M = Li et M' = Na selon BERKOVITZ (116) et peut être plus protecteurs que les oxydes purs M_2O ou M'_2O.

- Alliage solide à 20°C, fondu à 25°C après introduction d'oxygène (n°3).

La vitesse d'oxydation est plus rapide que dans le cas précédent. L'allure de la courbe est voisine de celle obtenue avec le potassium sous 223 Torr avec 180 v.p.m. d'eau.

- Alliage liquide à 20°C (n°4).

Les résultats obtenus diffèrent selon que les calories libérées par l'oxydation sont éliminées (NaK_4) par le thermostat ou non (NaK_5).

- Dans le premier cas, l'oxygène est rapidement consommé au fur et à mesure de son arrivée. L'un des métaux doit s'oxyder préférentiellement. Thermodynamiquement, selon la figure 2 et pratiquement selon divers auteurs (117 - 118 - 119), l'oxyde Na_2O se forme préférentiellement dans les alliages NaK. La composition de l'alliage varie jusqu'à obtenir un solide qui évolue alors comme NaK_1 ou NaK_2.

Dans le second cas, les calories n'étant pas éliminées, la température de l'alliage atteint des valeurs élevées (= 200°C) suffisantes pour le maintenir en fusion jusqu'à l'oxydation presque totale.

31.3 Thermogravimétrie selon Mac-Bain

Cette technique permet des expériences plus complètes dans des conditions variées pour étudier les facteurs suivants : teneur en humidité et pression de l'oxygène, teneur en calcium et température du métal alcalin. Dans cette partie de l'exposé, le plan adopté est différent de celui utilisé pour la manométrie.

...

L'ordre chronologique des manipulations est respecté, car les premiers résultats obtenus avec le potassium entraînent une légère modification de la technique qui n'est appliquée qu'ensuite au sodium.

313.1 Sans circulation des gaz

Oxydation du potassium

Toutes les mesures sont effectuées avec une pression d'oxygène "pur" constante (177 ± 1 Torr), mais avec des teneurs en eau différentes, à la température ambiante de 20 ± 1°C.

Les courbes obtenues sont représentées figure 32 et schématisées figure 33. L'allure générale est sigmoïde, mais on peut distinguer quatre parties.

1. Une période d'inhibition-initiation à vitesse trop faible non mesurable,
2. Une période à vitesse faible de 1 à 500 mm de $\triangle n$
3. Une période à vitesse élevée de 500 jusqu'au pseudo palier final,
4. Une période à vitesse faible constituant le pseudo palier final.

Pour des teneurs en humidité voisines 88 et 93 v.p.m. (courbe 4 et 3) ; 120 et 140 v.p.m. (courbes 1 et 2) l'allure des courbes et les périodes d'inhibition-initiation sont différentes. Les résultats ne semblent pas reproductibles, mais en fait seules les périodes d'initiation diffèrent d'après les courbes $\triangle n$ par milliatome gramme de potassium en fonction du temps (figure 34).

Comme pour l'oxydation du potassium suivie par manomètrie la variation de la vitesse v_3 en fonction de la teneur en eau peut être chiffrée.

...

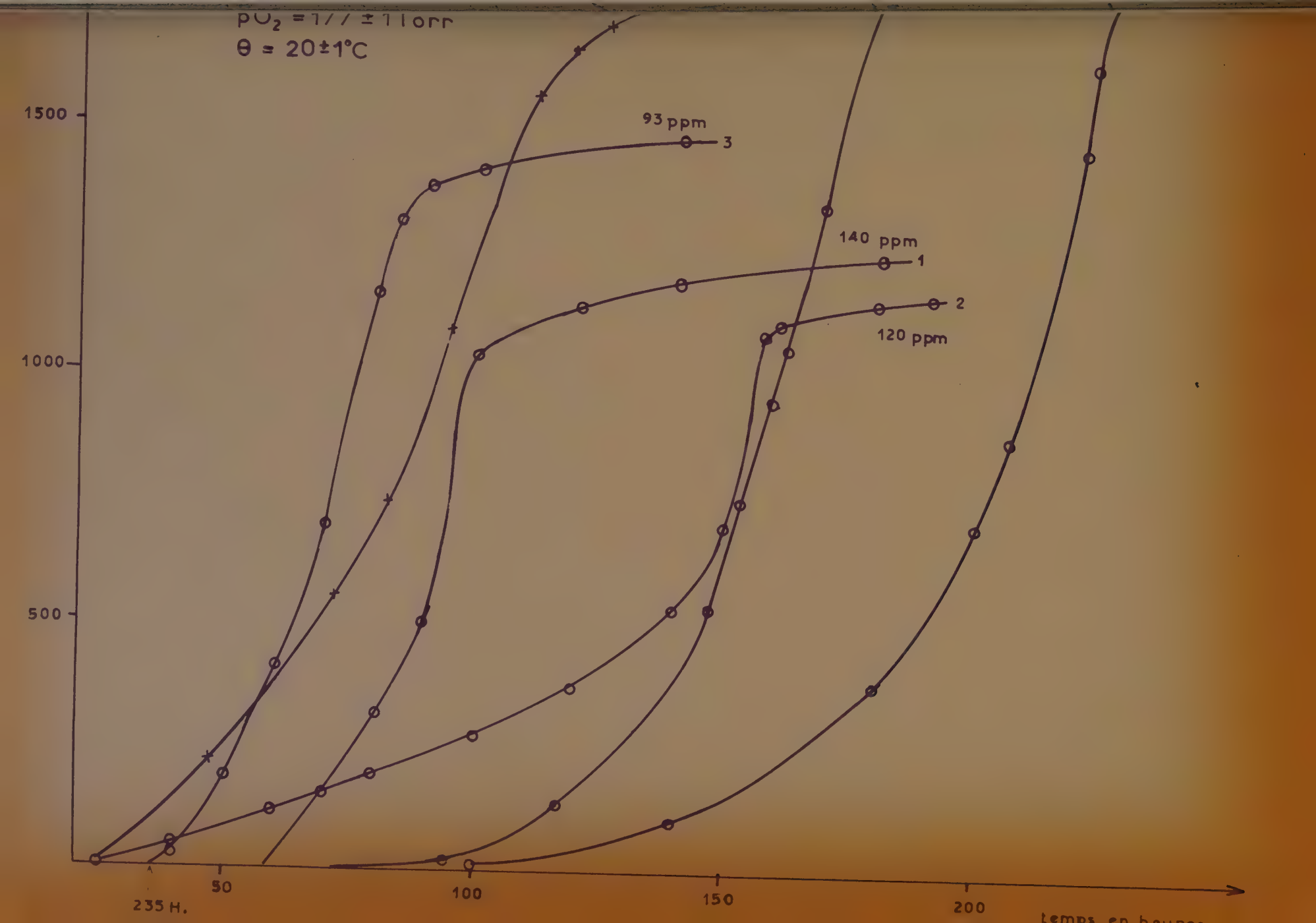
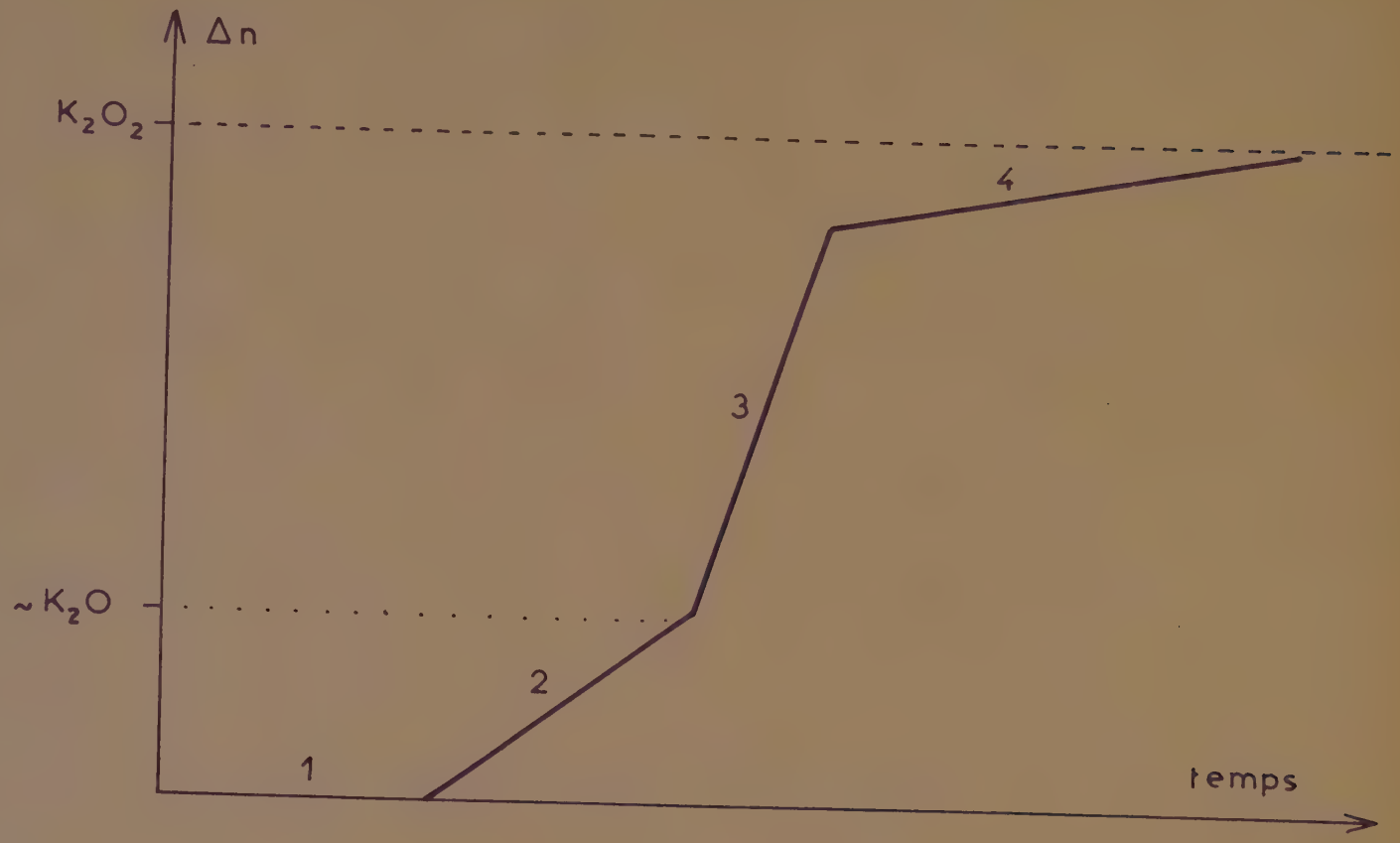
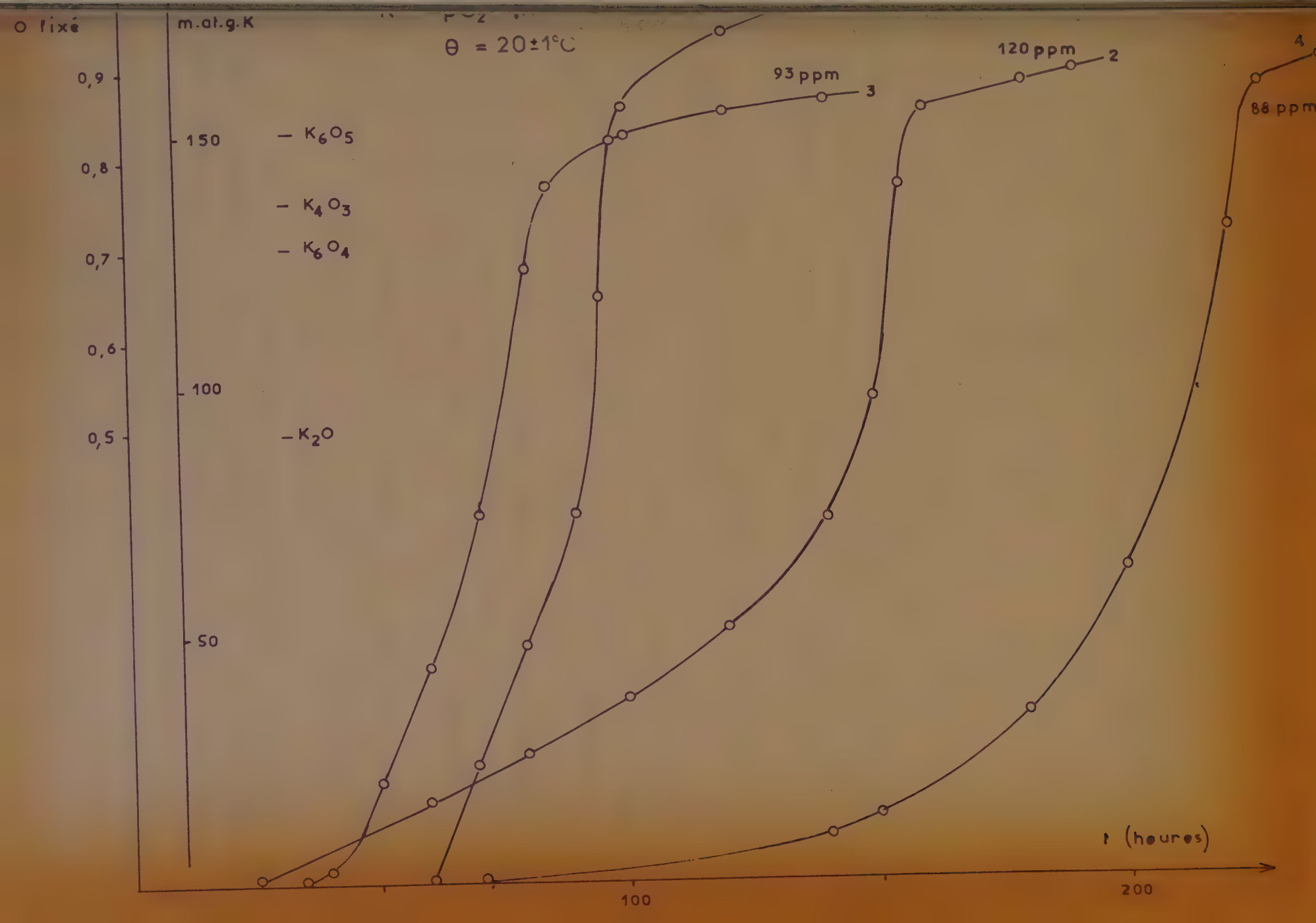

pO_2 = 777 ± 1 torr
θ = 20±1°C
1500
1000
500
93 ppm
3
140 ppm
1
2
120 ppm
50
100
150
200
235 H.
temps en heures

Figure 33




O fixé
m.at.g.K
θ = 20±1°C
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
150
100
50
– K_6O_5
– K_4O_3
– K_6O_4
– K_2O
93 ppm
3
120 ppm
2
4
88 ppm
t (heures)
100
200

v.p.m. H_2O	10^{-6} at. g.O fixé/h pour S = 1,3 cm^2	v_3 en 10^{-6} at. g.O/h/cm^2
88	206	158
93	206	158
120	240	185
140	500	384

Une représentation graphique de ce petit nombre de valeurs dans un domaine d'humidité restreint n'apporte que peu d'indications. Toute extrapolation est hasardeuse d'autant plus que la teneur en eau risque de varier après introduction de l'oxygène dans l'enceinte de la balance de Mac-Bain.

Néanmoins, la vitesse v_3 augmente avec l'humidité du gaz, résultat déjà acquis par manométrie.

En outre, les courbes représentées figure 27 et figure 34, bien qu'obtenues par des techniques différentes, ont des allures similaires si on fait abstraction de la période d'initiation-inhibition et des durées des autres phases.

En manométrie, ce premier stade n'est pas détectable alors qu'en thermogravimétrie, il faut plusieurs heures et même pour l'essai à 140 v.p.m. d'eau jusqu'à 300 heures pour enregistrer un début d'oxydation.

Ces divergences peuvent résulter de divers phénomènes intervenant simultanément.

a) Etat de surface

Lors du refroidissement du métal alcalin, les cristaux obtenus peuvent se présenter différemment. A la loupe binoculaire (grossissement = 18) la surface apparaît irrégulière, mamelonnée. Une telle surface n'est certainement pas reproductible, car les dendrites superficielles ont des formes et des dimensions variables d'un essai à l'autre.

...

Ainsi, les énergies réticulaires sur les défauts physiques (dislocation, joints de grains) et chimiques (non stoechiométrie, ségrégation d'impuretés) varient de façon non contrôlable.

b) Teneur en humidité de l'oxygène

- Phénomène physique sur le verre.

L'humidité du gaz avant introduction est connue, mais varie durant l'expérience. En effet, il peut y avoir sorption sur le verre dégazé. Evidemment l'eau se répartit entre le gaz et le verre avec une vitesse d'échange décroissante pour réaliser finalement un état d'équilibre dynamique dépendant des conditions opératoires.

Cette hypothèse est confirmée par quelques mesures d'humidité par dosage électrolytique.

Pour un gaz à 300 v.p.m. d'eau, on observe la fixation d'environ six couches moléculaires à 20°C sous une pression de 1 atmosphère sur du verre pyrex dégazé à flamme nue à environ 400°C pendant une heure sous 10^{-3} Torr. Ainsi, 150 v.p.m. d'eau s'éliminent dans une enceinte de 500 cm^3 et de 400 cm^2 de surface. LANGMUIR (85) indique que le verre CORNING 772 est susceptible de fixer 55 couches moléculaires d'eau, mais nos conditions opératoires et notre matériau sont différents.

- Processus physico-chimique sur le métal

Après chimisorption de l'eau à la surface du métal, diverses réactions peuvent consommer de l'eau de façon irréversible.

$$K + x\,H_2O \longrightarrow KOH,\ (x-1)\,H_2O + 1/2\,H_2$$

$$K_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2\,KOH + H_2O_2$$

$$KH + H_2O \longrightarrow KOH + H_2$$

$$K_2O + xH_2O \longrightarrow 2\,KOH,\ (x-1)\,H_2O$$

$$2K + H_2O \longrightarrow KOH + KH$$

...

c) Migration de l'eau

L'eau sur le verre doit pouvoir migrer jusqu'au métal. Ceci n'est possible qu'en manométrie car en thermogravimétrie, l'échantillon est suspendu dans l'atmosphère d'oxygène.

Cette dernière hypothèse est confirmée par l'expérience puisqu'un échantillon métallique suspendu dans l'appareil de manométrie s'oxyde plus lentement qu'au contact du verre (figure 35) dans des conditions de température et de pressions partielles (O_2 et H_2O) identiques.

Ces trois hypothèses permettent d'expliquer les différences observées dans la durée de la période d'initiation.

Mais ces résultats mettant en évidence l'influence de l'eau ne sont qu'une approche des phénomènes réels, car le comportement du métal semble dépendre de l'appareillage et du mode opératoire. D'ailleurs, BESSON et PELLOUX (120 - 121) font également cette constatation en étudiant l'action de la vapeur d'eau sur le sodium en utilisant une circulation des gaz.

Par mesure de la vitesse de la réaction

$$Na_{(s\ ou\ l)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow NaOH_{(s)} + 1/2\ H_{2(g)}$$

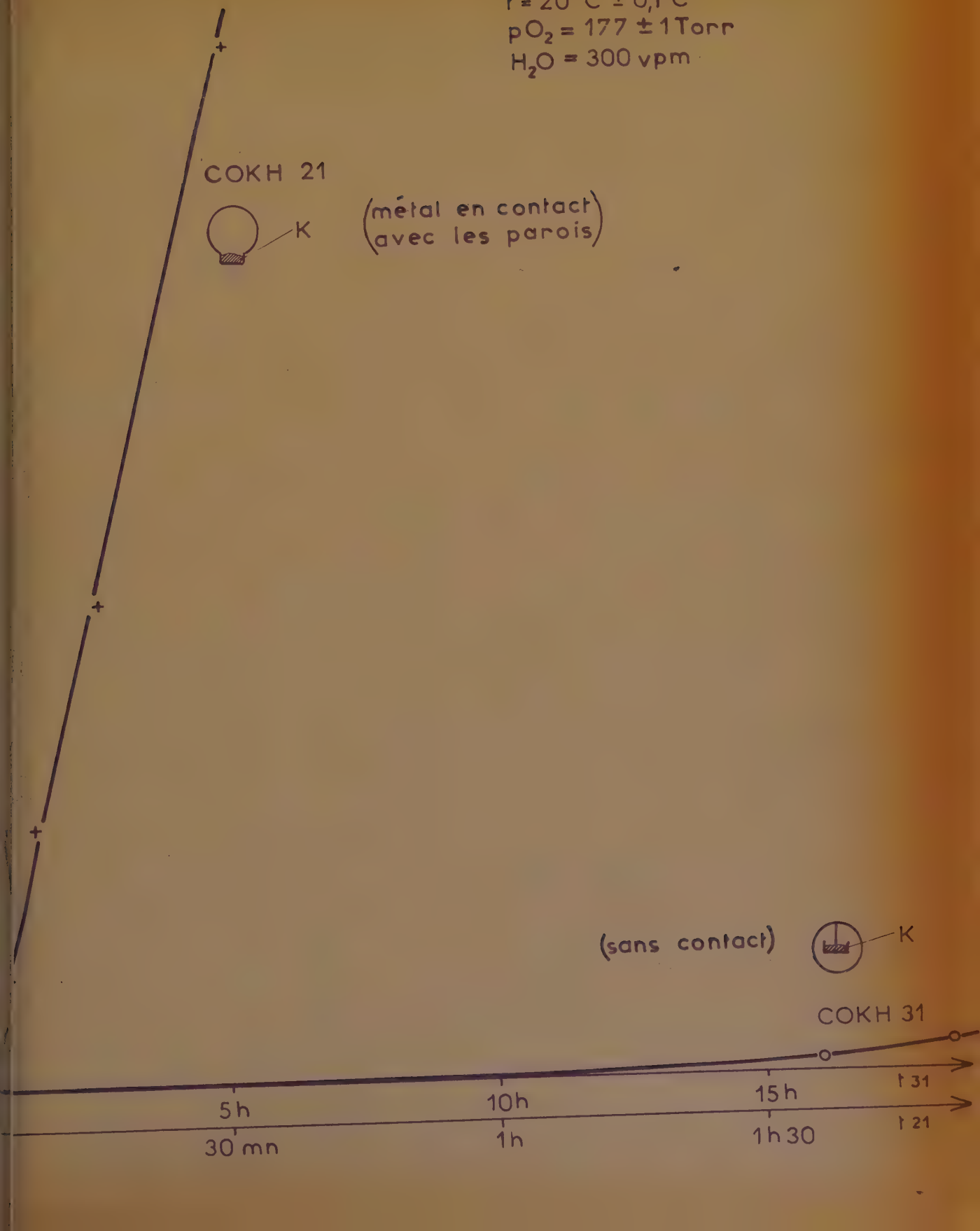
ces auteurs montrent que le dégagement d'hydrogène au contact du métal peut perturber la cinétique propre de la réaction. Le dégagement d'hydrogène interdit l'accès de la vapeur d'eau vers le métal en régime statique alors qu'en régime dynamique, l'atmosphère gazeuse est continuellement renouvelée. Ces résultats obtenus avec le sodium pour des pressions partielles de vapeur d'eau supérieures à 1 Torr confirment donc ce que nous observons dans le cas du potassium avec l'oxygène humide.

Nous avons eu connaissance de ces travaux alors que nous poursuivions nos recherches en maintenant la pression de vapeur d'eau constante par circulation des gaz dans l'enceinte de la

...

Figure 3[illegible]

Oxydation du Potassium
t = 20°C ± 0,1°C
pO_2 = 177 ± 1 Torr
H_2O = 300 vpm



balance de Mac-Bain.

313.2 Avec circulation des gaz

L'installation utilisée est celle de la figure 20. Une turbine à circulation de gaz assure le passage de l'oxygène pur sur un hydrate ($LiCl, H_2O$) maintenu à température constante, fixant la tension de vapeur d'eau.

a) Potassium

. Influence de l'humidité

Les cinétiques obtenues pour une pression d'oxygène de 177 Torr à 20°C sont représentées par les courbes de la figure 36. On constate immédiatement une grande différence dans l'allure de l'oxydation. Il n'est plus possible de distinguer plusieurs stades.

Les courbes sont linéaires pour les fortes teneurs en humidité et à allure parabolique puis linéaire pour les plus faibles. En fait, pour ces dernières, le début des courbes devient également linéaire (figure 37) sur les trop courtes durées (10 à 20 heures) adoptées par certains chercheurs. Pour une vitesse constante, on admet (114) la formation de fissures dans l'oxyde et le gaz accède alors directement à la surface du métal.

Effectivement, les oxydes de sodium et de potassium ne semblent pas protecteurs car les valeurs r du rapport de PILLING et BEDWORTH (61) calculées pour les oxydérivés sont inférieures à 1.

Métal	Oxydérivé	$r = \frac{m/p\ (Oxyde)}{M/P\ (Métal)}$
K	K_2O	0,44
	K_2O_2	0,55
	KOH	0,60
Na	Na_2C	0,57
	Na_2O_2	0,65
	NaOH	0,80

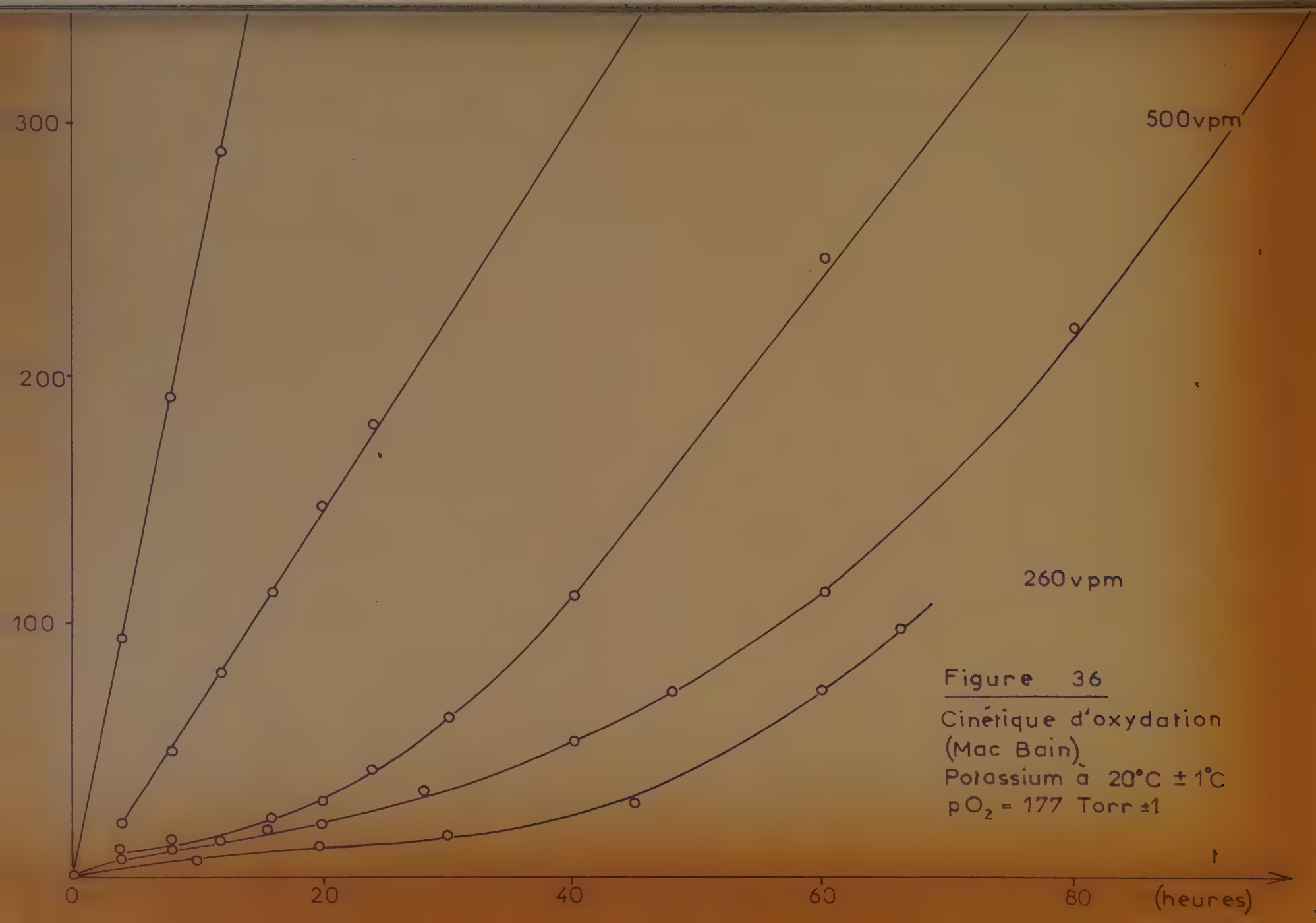
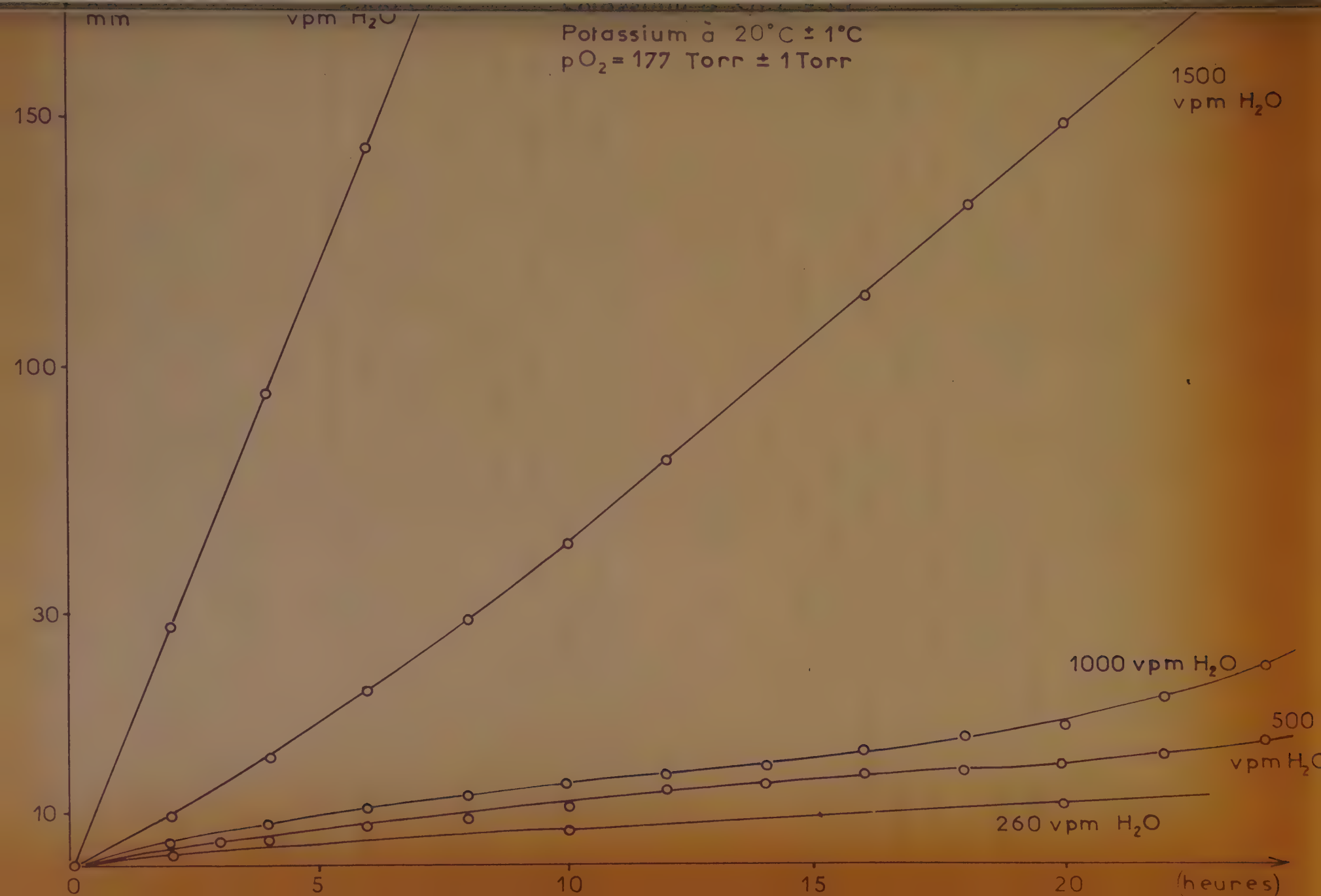


Figure 36

Cinétique d'oxydation (Mac Bain)
Potassium à 20°C ± 1°C
pO_2 = 177 Torr ±1


mm
vpm H_2O
Potassium à 20°C ± 1°C
pO_2 = 177 Torr ± 1 Torr
1500
vpm H_2O
150
100
30
10
1000 vpm H_2O
500
vpm H_2O
260 vpm H_2O
0
5
10
15
20
(heures)

Pour les teneurs en eau considérées de 2500 à 250 v.p.m. l'influence de l'humidité est nette.

D'après la courbe n° 38, en coordonnées semi-logarithmiques la quantité d'oxygène fixée en 40 heures en fonction de la teneur en eau semble tendre vers 0 pour une humidité nulle.

En effet, l'eau est absolument nécessaire à la réaction d'oxydation d'après LONGTON (11) qui ne peut constater d'oxydation lorsque la teneur en eau est inférieure à 20 v.p.m. HACKSPILL, BESSON et HEROLD (115) signalent également la possibilité de fondre le sodium dans l'oxygène très sec sans inflammation.

Le stade primaire serait alors

$$M + H_2O \longrightarrow MOH + 1/2\ H_2$$

ou $$M + H_2O \longrightarrow MO + H_2$$

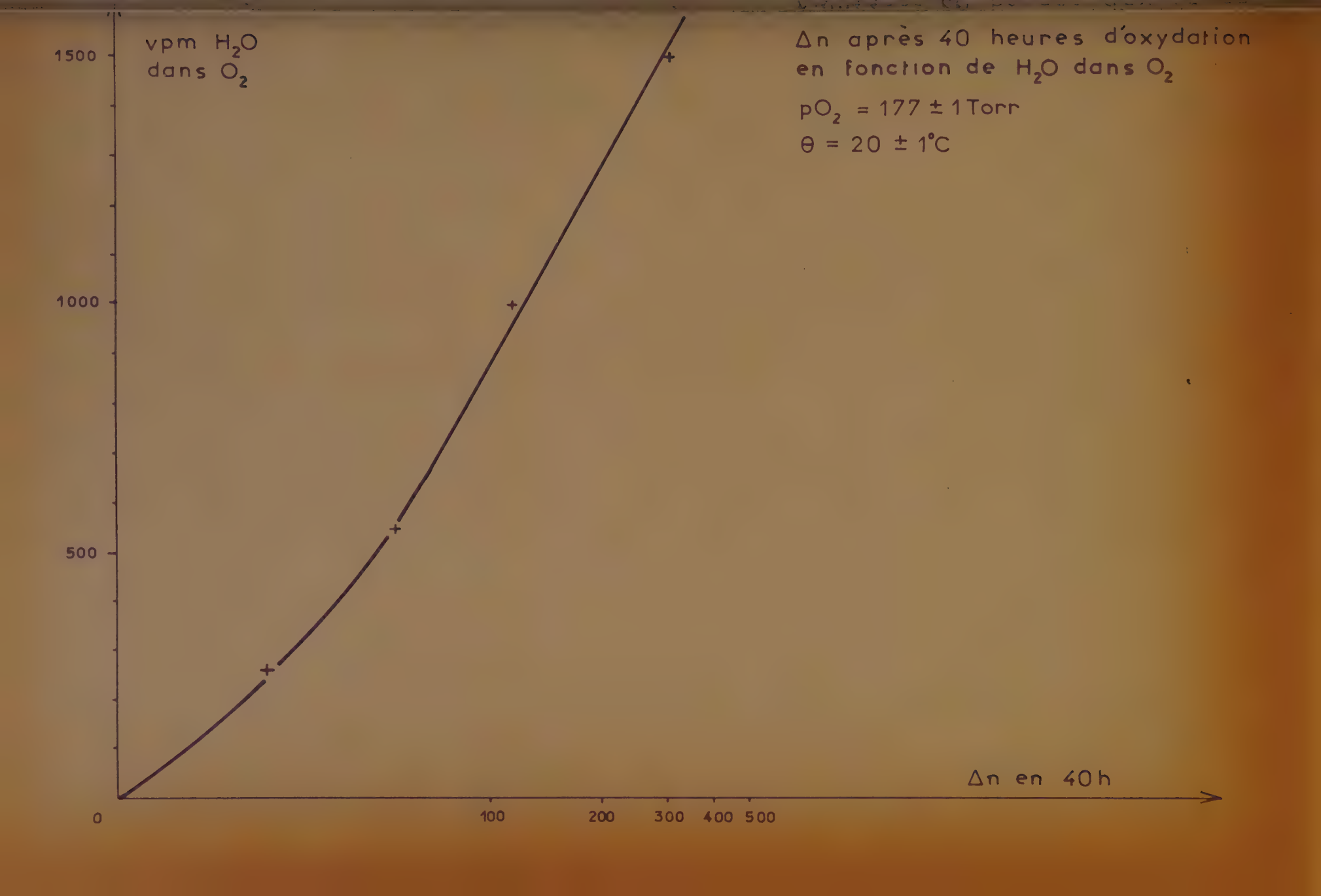
Ces hypothèses simples, retenues parmi d'autres, sont d'ailleurs confirmées par le dosage de l'hydrogène dans les gaz. La teneur en hydrogène augmente rapidement en début d'oxydation, et plus lentement ensuite lorsque l'eau ne joue qu'un rôle secondaire. Avec 1500 v.p.m. H_2O, la teneur en hydrogène atteint 250 v.p.m. après 80 heures (figure 39).

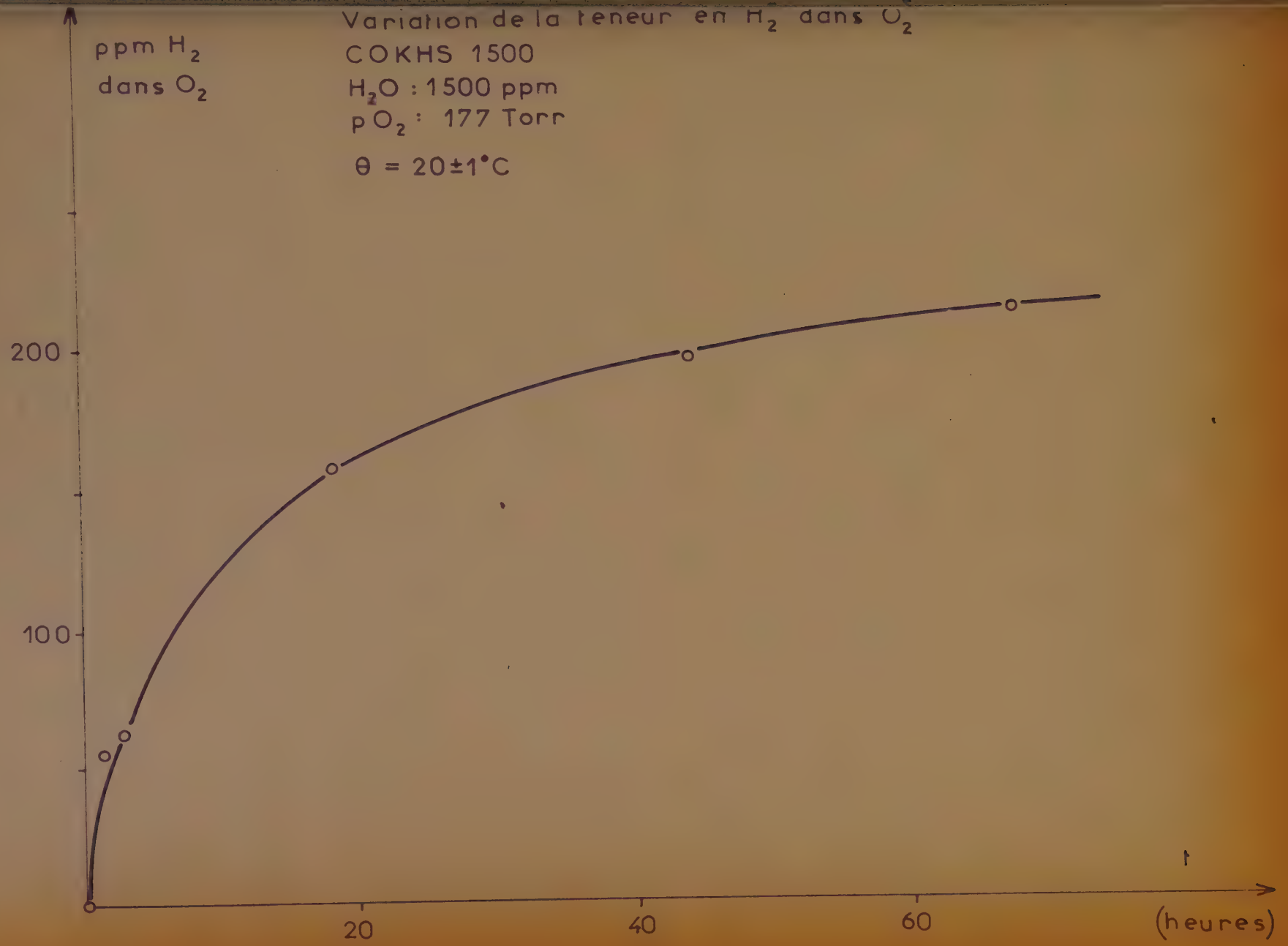
Or 100 v.p.m. correspondent à une pression partielle d'environ 10^{-2} Torr, alors que la tension de dissociation de KH est de 10^{-9} Torr à 20°C (70). On peut donc admettre que l'hydrure éventuellement formé intermédiairement est hydrolysé selon

$$KH + H_2O \longrightarrow KOH + H_2$$

Pour éclaircir le mécanisme réactionnel et surtout le rôle catalytique de l'eau, il paraît souhaitable de doser H et O dans les deux phases (solide et gaz) après quelques heures de réaction. Mais nous avons renoncé aux microanalyses très délicates du solide.

...


vpm H_2O dans O_2
1500
1000
500
0
100
200
300
400
500
Δn en 40h
Δn après 40 heures d'oxydation en fonction de H_2O dans O_2
pO_2 = 177 ± 1 Torr
θ = 20 ± 1°C


Variation de la teneur en H_2 dans O_2
ppm H_2
dans O_2
COKHS 1500
H_2O : 1500 ppm
pO_2 : 177 Torr
$\theta = 20 \pm 1°C$
200
100
20
40
60
t
(heures)

Influence de la température (figure 40)

Dans ce cas, la pression d'oxygène est maintenue constante à 177 ± 1 Torr et la teneur en humidité est fixée à 1000 v.p.m.

Le métal est solide jusqu'à 63,7°C et liquide aux températures supérieures.

Avec le solide, pour une faible variation de la température, on constate une modification importante de la vitesse d'oxydation. De plus, pour la courbe à 53°C, il semble que la vitesse à l'origine soit perturbée, car la courbe représentative n'est pas linéaire pendant les trois premières heures. On peut admettre que pour une vitesse élevée, les phénomènes de diffusion de l'eau freinent l'oxydation. L'atmosphère gazeuse n'est pas encore en équilibre avec l'hydrate salin utilisé.

La représentation en coordonnées semi-logarithmiques de la variation de la pente des courbes d'oxydation en fonction de la température présente une allure sigmoïde (figure 41) pour le solide et linéaire pour le liquide dans le domaine de température exploré.

L'état de surface, facteur difficilement maitrisable joue un rôle important et la courbe obtenue pourrait se présenter d'une manière légèrement différente et devenir pratiquement linéaire de 20 à 63°C.

Pour une élévation de température de 43 à 53°C, soit 10° la consommation d'oxygène double alors que cette variation n'est obtenue que pour 30° environ entre 70 et 100°C.

Le passage du solide au liquide entraîne une brusque chute de la vitesse d'oxydation légèrement supérieure à une puissance de 10. Cette variation brutale peut en partie être attribuée à l'état de surface. En effet, pour une même surface apparente, celle du solide est supérieure puisqu'irrégulière, crevassée et

...

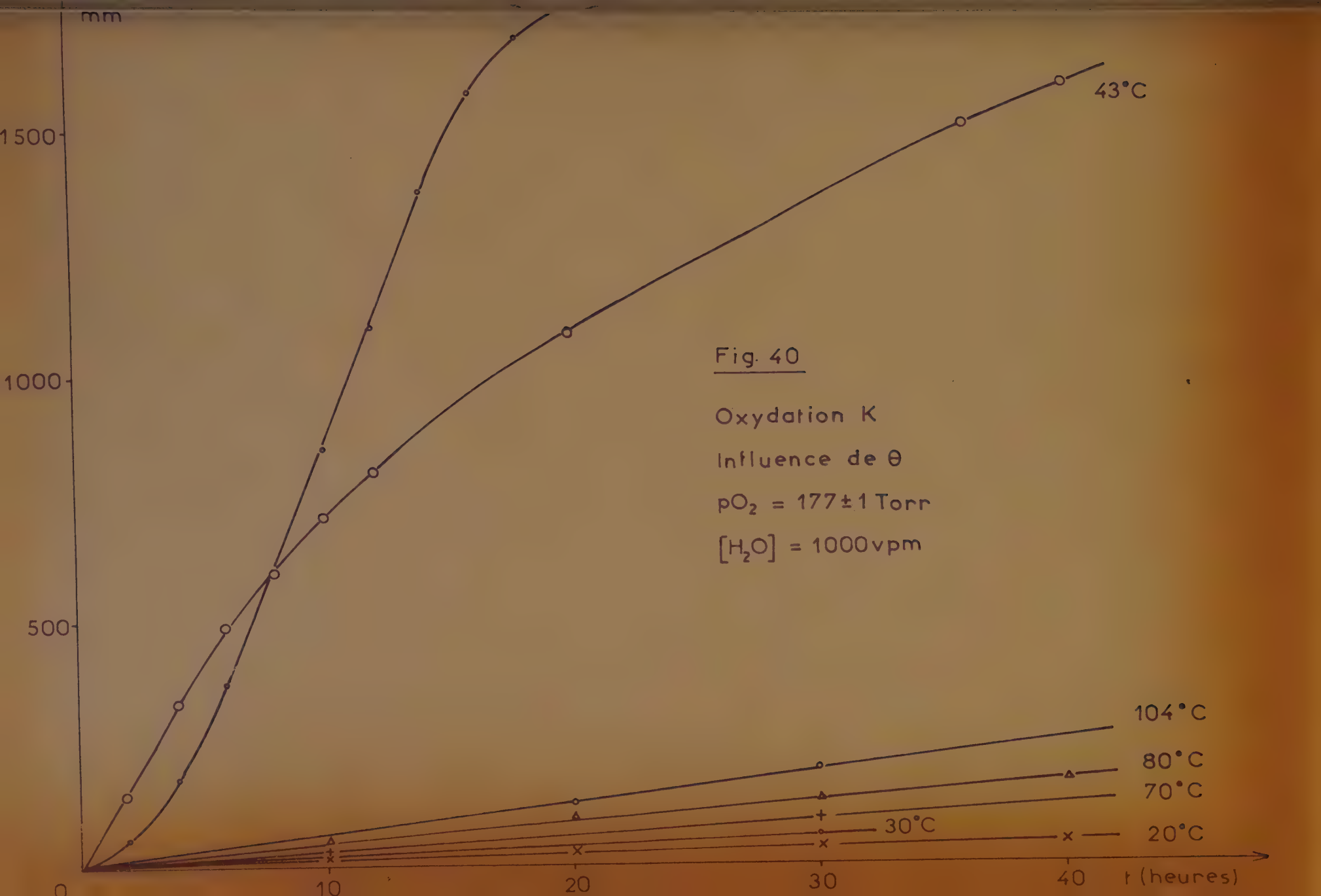


Fig. 40

Oxydation K

Influence de θ

pO_2 = 177 ± 1 Torr

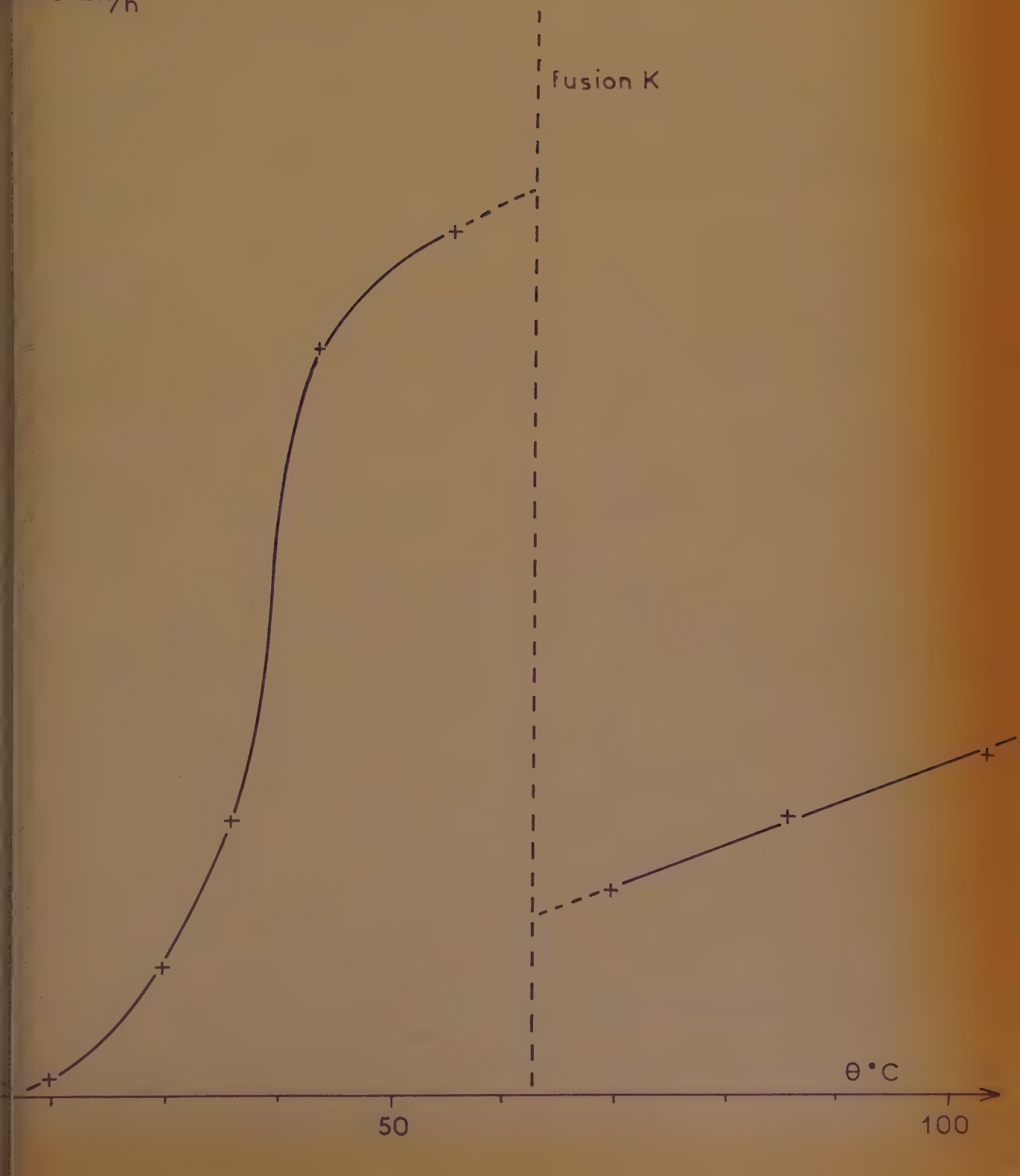
$[H_2O]$ = 1000 vpm

Fig. 41 Oxydation K

Influence de θ

pO_2 = 177 ± 1 Torr

$[H_2O]$ = 1000 vpm



mamelonnée. Au contraire, dans le cas du liquide, on peut admettre une surface plane. De plus, dans le potassium solide, les phénomènes de diffusion et l'adhérence de l'oxyde sont différents de ceux existants pour le métal fondu.

Selon J. BESSON et P. TOUZAIN (23) il n'y aurait pas discontinuité au point de fusion. Mais ces auteurs signalent des inflammations pour le liquide. Ce phénomène génant les mesures n'est jamais observé, même à 104°C, avec l'oxygène humide utilisé dans nos essais.

Par ailleurs, la représentation en fonction de 1/T du logarithme de la consommation d'oxygène permet d'estimer l'énergie d'activation de l'ensemble des phénomènes. Pour le potassium liquide, les trois points représentatifs bien alignés (figure 41 bis) donnent une valeur $Ea_{liq.} = 5,5 \pm 2$ Kcal./mole O_2.

Pour le métal solide, la linéarité est moins nette, et la valeur est environ $Ea_{sol.} = 16,5 \pm 2$ kcal/mole O_2 de 20° à 36°C et $Ea_{sol.} = 10 \pm 2$ kcal/mole O_2 de 43° à 53°C.

- Influence de la teneur en calcium.

Pour examiner l'influence éventuelle d'une impureté dans le métal alcalin, nous avons retenu le calcium, souvent présent dans le potassium et relativement facile à doser. En outre, grâce à ses deux électrons périphériques et à son volume atomique très différent (cf. p. 17) ce métal alcalino-terreux devrait créer des défauts électroniques et des défauts de structure favorables à l'oxydation. Cette réactivité, avec une variation d'enthalpie libre standard d'oxydation de - 283,5 kcal/mole, est d'ailleurs utilisée pour éliminer partiellement le calcium du sodium fondu (64) par barbottage d'oxygène dilué dans un gaz inerte.

Pour les divers solides, les rapports de PILLING et BEDWORTH prennent les valeurs suivantes :

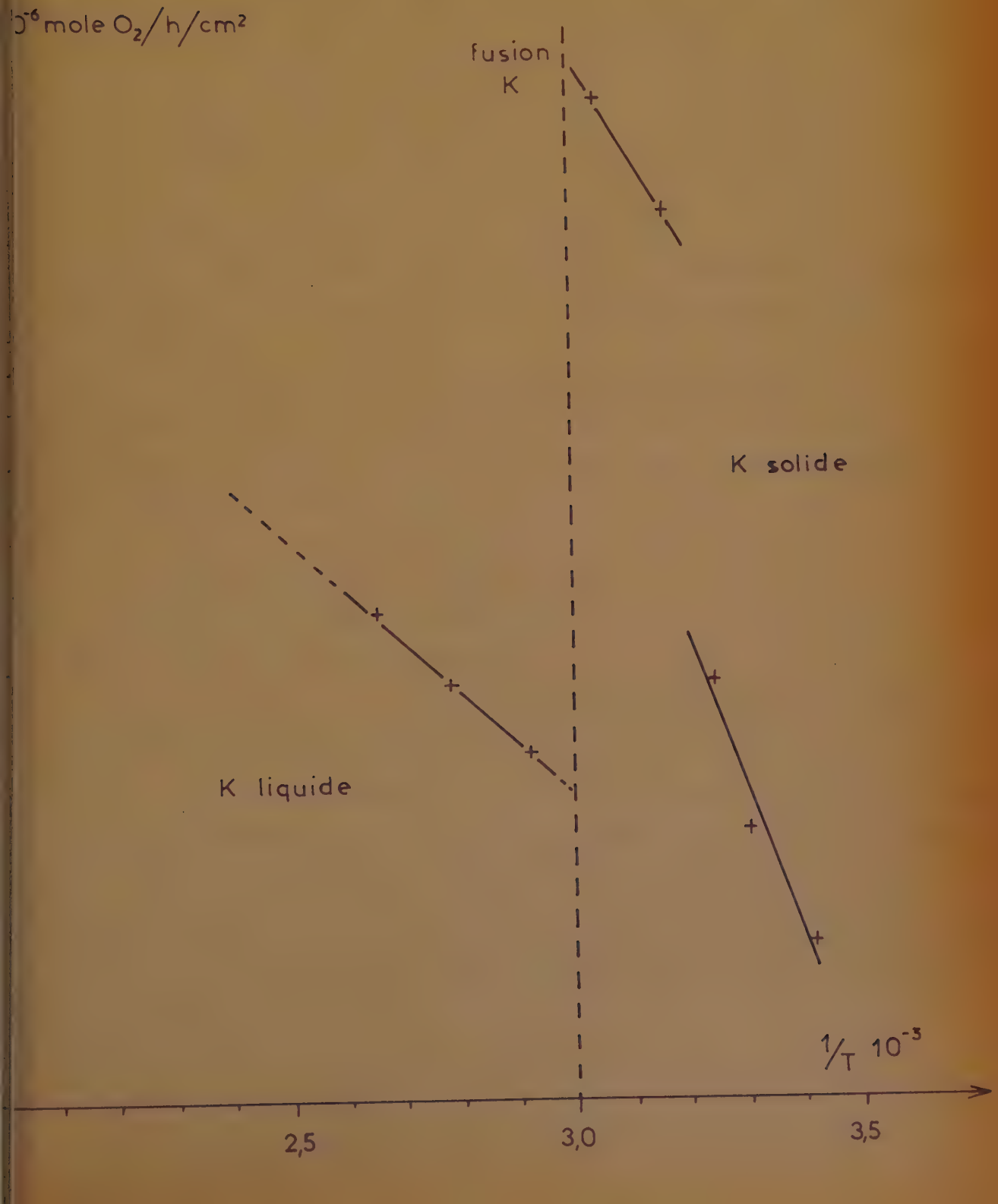
...

Fig 41 bis Oxydation K

Influence de θ sur la vitesse d'oxydation

pO_2 = 177 ± 1 Torr

$[H_2O]$ = 1000 vpm



Formation de :	r	Protection
CaO sur Ca	0,64	peu favorable
CaO sur K	0,36	peu favorable
CaO sur K_2O	0,53	peu favorable
CaO sur K_2O_2	0,33	peu favorable
K_2O_2 sur Ca	1,95	favorable
K_2O sur Ca	1,57	favorable

Théoriquement, le calcium doit s'oxyder préférentiellement au potassium pour donner CaO qui ne gène pas la progression de l'oxydation.

Le potassium dopé est étudié pendant 30 heures sous une pression d'oxygène constante (p_{O_2} = 177 $\pm$ 1 Torr) avec une teneur en humidité fixe (1000 v.p.m.). Les teneurs en calcium sont différentes pour chaque essai :

1 : 0,26 % Ca en poids
2 : 0,19 % Ca en poids
3 : 0,16 % Ca en poids
4 : 0,14 % Ca en poids.

La valeur de 0,14 % correspond à la teneur en calcium du potassium utilisé dans tous les essais d'oxydation antérieurs.

Les courbes obtenues sont pratiquement confondues (figure 42). Cependant après une vingtaine d'heures, la courbe 1 obtenue avec 0,26 % de Ca dans le potassium tend à diverger. Par contre, les autres courbes restent parallèles. On peut donc conclure que l'influence d'un dopage au calcium de 0,14 à 0,26 % est négligeable par rapport à d'autres facteurs comme l'humidité, la température ou la pression.

...

Fig. 42

Oxydation K

Influence de la teneur en Ca

pO_2 = 177 ± 1 Torr

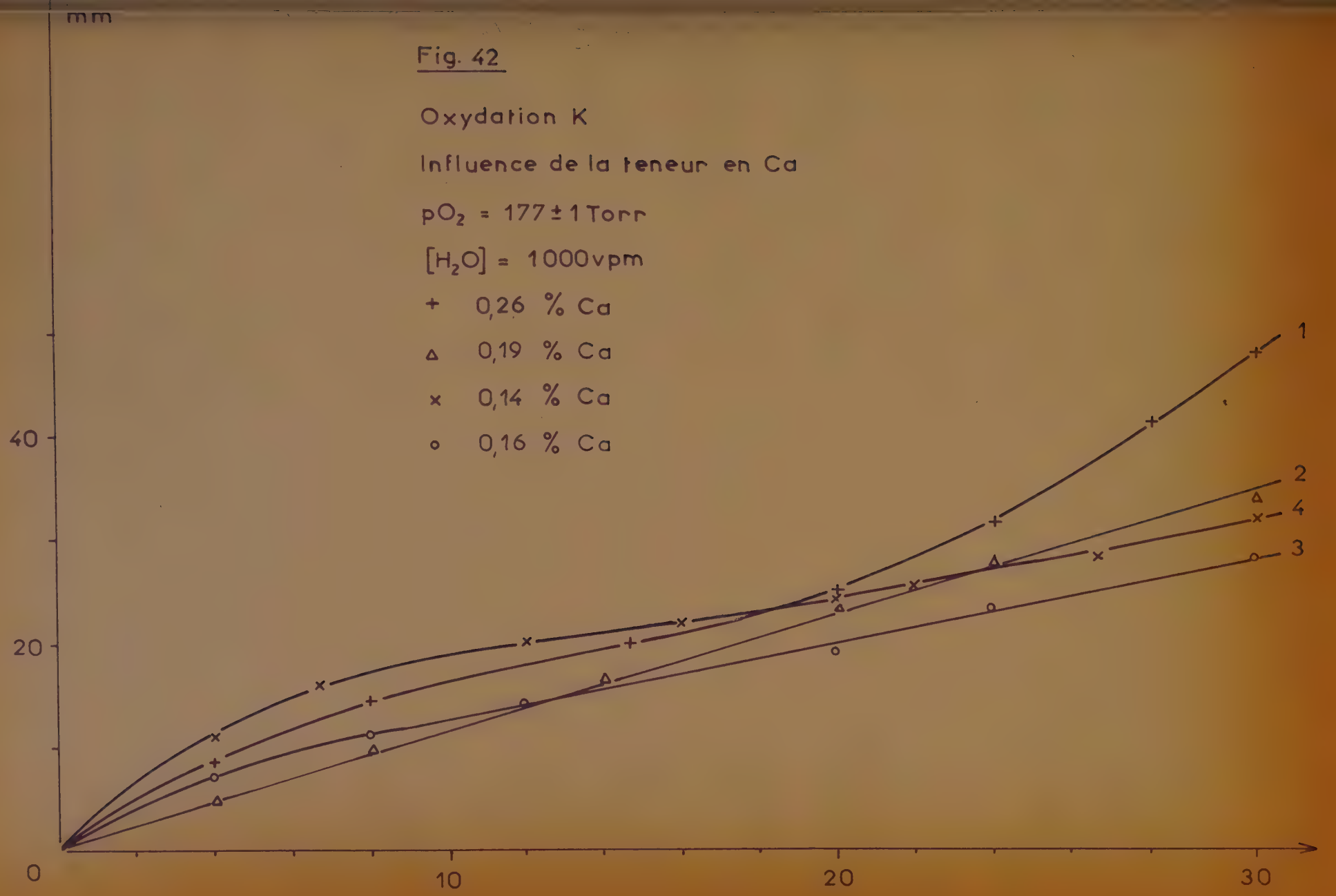
$[H_2O]$ = 1000 vpm

+ 0,26 % Ca

Δ 0,19 % Ca

× 0,14 % Ca

○ 0,16 % Ca



D'après les résultats de manométrie sur des alliages NaK, il semble, par contre, que l'addition de potassium au sodium modifie profondément la vitesse d'oxydation de ce dernier. Mais, il ne s'agit plus alors de l'influence de traces, car les quantités engagées de chaque constituant sont du même ordre de grandeur, ce qui change l'état physique. Dans ce mélange liquide, le sodium se trouve dispersé et réagit différemment.

b) Sodium

.Influence de la teneur en eau de l'oxygène

La cinétique d'oxydation du sodium est étudiée en fonction de l'humidité de l'oxygène pur, maintenue constante par du bromure de lithium hydraté.

L'équilibre $LiBr, 2H_2O \rightleftharpoons LiBr, H_2O + H_2O$, réalisé à différentes températures, permet d'obtenir des pressions de vapeur d'eau variées et définies.

Les cinétiques d'oxydation obtenues pour des échantillons de 1,3 cm^2 de surface sont représentées figure 43 avec une pression d'oxygène de 178 $\pm$ 1 Torr à 20 $\pm$ 1°C.

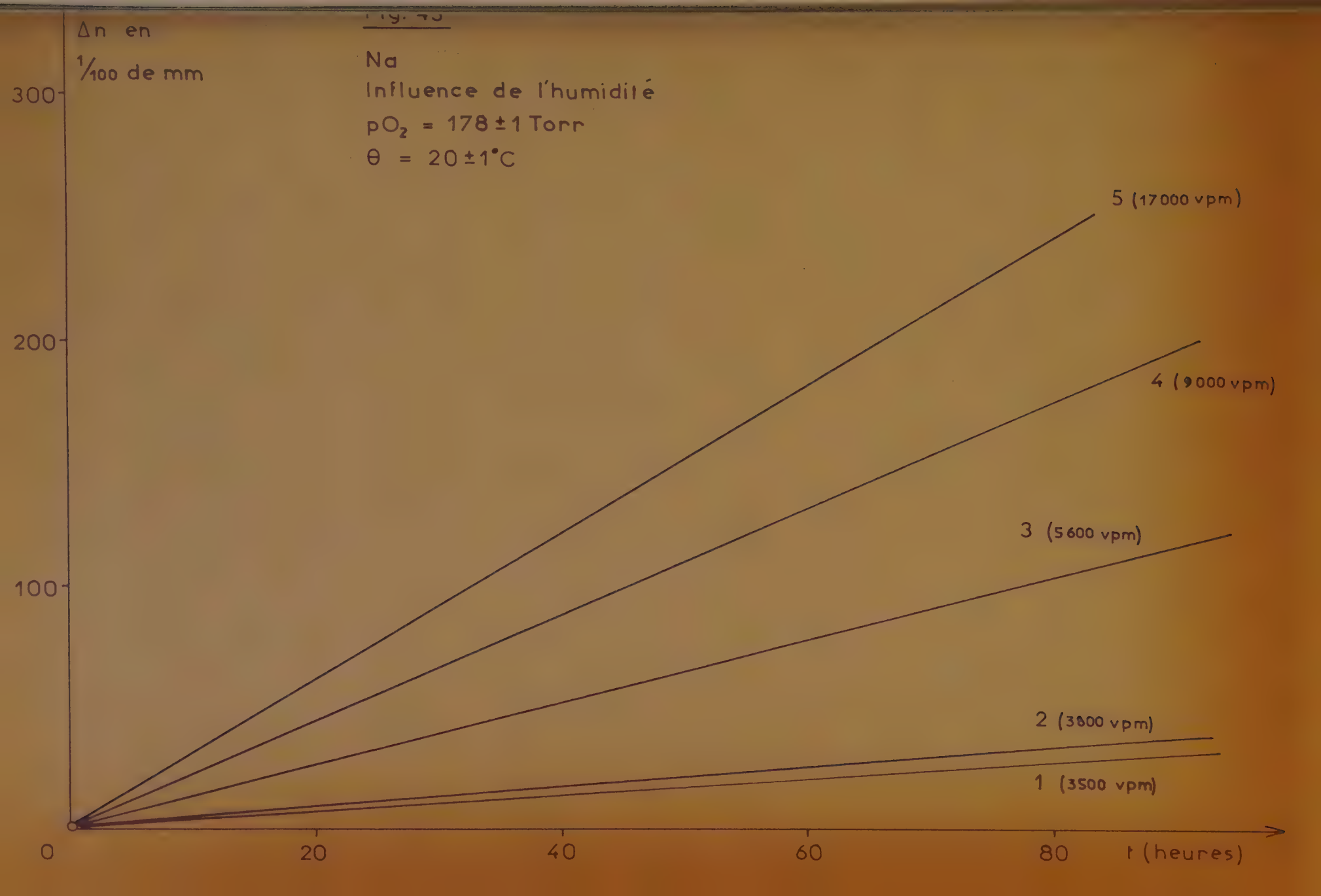
Quelques essais effectués avec de l'oxygène très pur ne montrent aucune influence de la qualité du gaz sur la cinétique d'oxydation.

La vitesse d'oxydation constante dans le temps augmente avec la teneur en humidité de l'oxygène. Elle passe de $1,17.10^{-6}$ at.g d'oxygène fixé par heure pour 3500 v.p.m. d'eau à $9,55.10^{-6}$ at.gO/h pour 17000 v.p.m. d'eau.

LONGTON (11) indique que l'oxydation du sodium suit une loi parabolique à 105°C. A notre avis, celle-ci résulte peut-être de l'abaissement progressif de la teneur en eau au voisinage de l'échantillon par suite des phénomènes de diffusion dans la phase gazeuse, de migration-sorption sur le verre et des réactions irréversibles d'oxydo-réduction libérant l'hydrogène (cf. 313.1)

...

Fig. 43


Δn en
1/100 de mm
Na
Influence de l'humidité
pO_2 = 178 ± 1 Torr
θ = 20 ± 1°C
300
200
100
0
20
40
60
80
t (heures)
5 (17000 vpm)
4 (9000 vpm)
3 (5600 vpm)
2 (3800 vpm)
1 (3500 vpm)

Pour une pression d'oxygène constante de 178 ± 1 Torr, la pente $\frac{\Delta n}{t}$ est représentée en fonction du taux d'humidité (v.p.m.H_2O) figure 44.

Essai	v.p.m. H_2O	10^{-6} at.g0/h_2 S= 1,3 cm^2	10^{-6} at.g0/h/cm^2
1	3 500	1,17	0,90
2	3 800	1,37	1,05
3	5 600	4,06	3,11
4	9 000	6,88	5,30
5	17 000	9,55	7,35

La variation est quasi linéaire pour les faibles teneurs jusqu'à 8 000 v.p.m. d'eau environ. Le point représentatif de la pente pour 17 000 v.p.m. se trouve en dehors de la droite.

On peut admettre dans ce cas, où l'humidité est importante une limitation de l'oxydation, soit par un apauvrissement de la teneur en eau de la phase gazeuse dûe à des réactions rapides entre Na, NaH ou Na_2O et H_2O et une circulation des gaz insuffisante, soit par formation d'une couche de produits hydratés plus ou moins protecteurs.

.Influence de la pression d'oxygène

Pour cette étude, la pression de vapeur d'eau est maintenue constante (3 800 v.p.m.) puisque cette grandeur joue un rôle très important et la température est fixée à 20 ± 1°C.

L'augmentation de poids en fonction du temps est représentée par les courbes de la figure 45. Dans tous les cas, l'oxydation du sodium est linéaire et la vitesse augmente avec la pression. La variation de la pente des droites obtenues en fonction de la pression d'oxygène semble linéaire (figure 46) au-dessus de 300 Torr alors qu'au-dessous de cette valeur, l'allure est parabolique

...

Fig. 44 Oxydation Na

Influence H_2O dans O_2

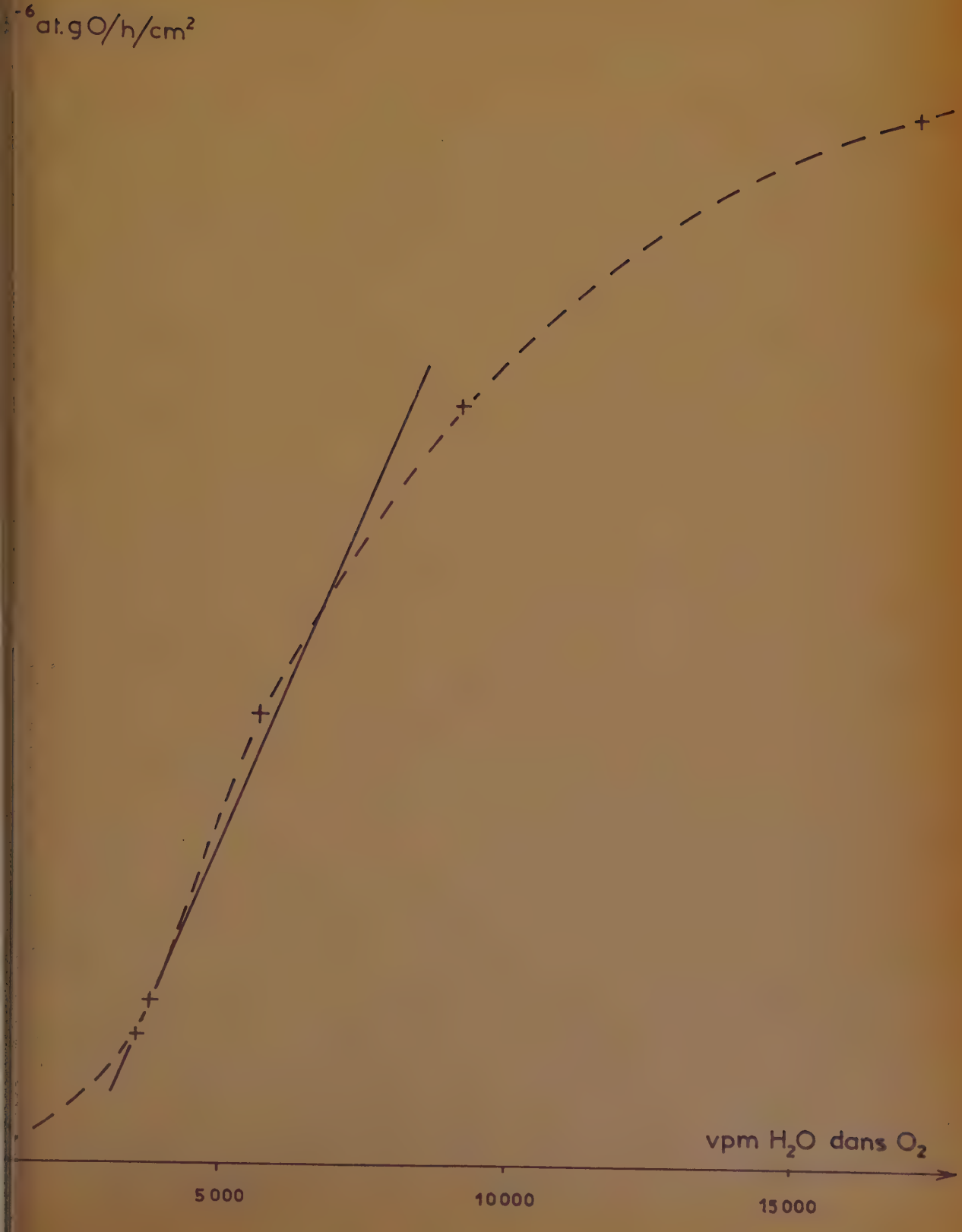
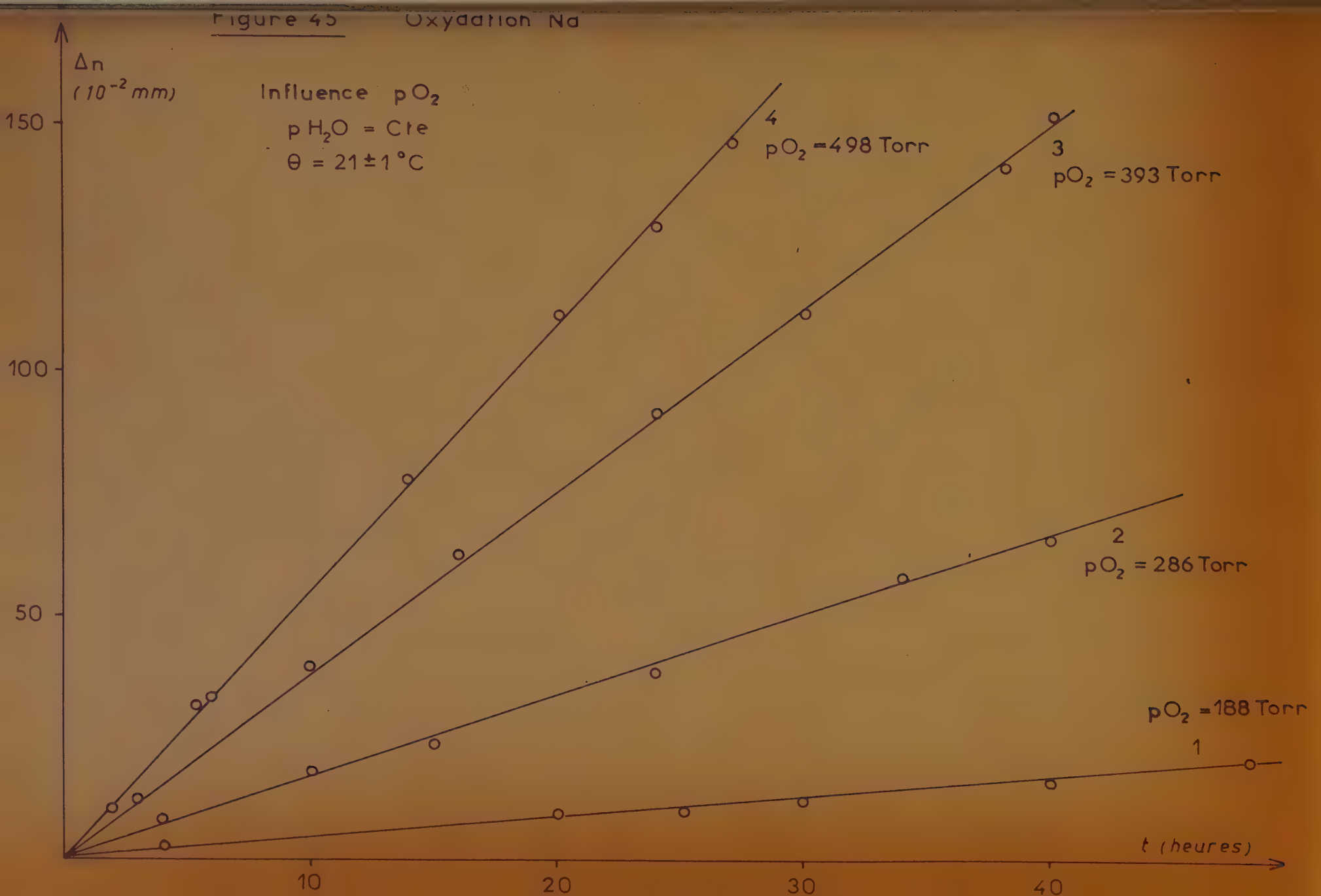
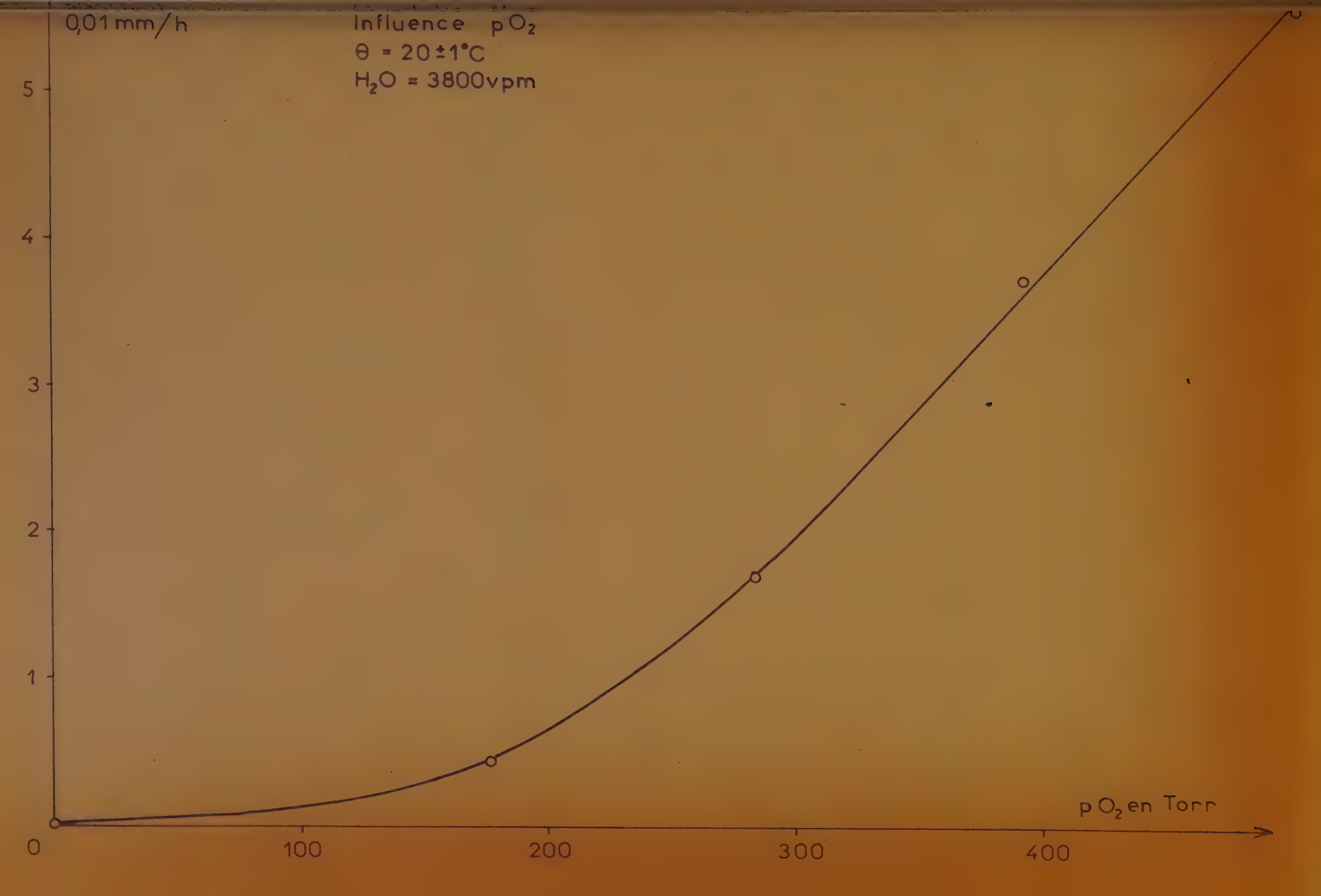


Figure 45 Oxydation Na




0,01 mm/h
Influence pO_2
$\theta = 20 \pm 1°C$
$H_2O = 3800$ vpm
5
4
3
2
1
0
100
200
300
400
pO_2 en Torr

(L'extrapolation au zéro est possible puisqu'il ne peut y avoir oxydation sans oxygène).

Le tableau suivant indique la pente des droites pour chaque essai.

Essai	pO_2	pH_2O	O_2 consommé pour 1,3cm^2 de surf. /heure	O_2 consommé /cm^2/h
1	178 Torr	0,8 Torr	$1,3.10^{-6}$ at.g	$1,0.10^{-6}$ at.g
2	186 Torr	0,8 Torr	$5,2.10^{-6}$ at.g	$3,9.10^{-6}$ at.g
3	393 Torr	0,8 Torr	$11,7.10^{-6}$ at.g	$9,0.10^{-6}$ at.g
4	498 Torr	0,8 Torr	$17,2.10^{-6}$ at.g	$13,2.10^{-6}$ at.g

Ainsi, la consommation d'oxygène augmente de $4,0.10^{-6}$ at.g/cm^2/h, pour une variation de pression de 100 Torr dans le domaine de linéarité.

31.4 Détermination de la nature des produits d'oxydation

Par diffraction des rayons X, on cherche à caractériser les phases cristallines en quantité suffisante dans les produits d'oxydation.

Dans le cas du sodium, les raies caractéristiques de NaOH, Na_2O apparaissent. La présence de traces de Na_2CO_3 est également décelée. Ce carbonate peut provenir d'une contamination lors du séjour en boîte à gants, ou lors des manipulations de transfert, car l'azote introduit dans l'enceinte est séché sur P_4O_{10}, sans élimination du CO_2. En outre, le sodium utilisé peut contenir des traces de dérivés carbonés minéraux ou organiques, réagissant avec les produits d'oxydation.

Comme oxyde de sodium, on trouve Na_2O_2, et certaines raies peuvent être attribuées à Na_2O_2, mais avec peu de certitude, car une raie à très forte intensité pour d = 2,55 Å n'apparaît pas.

Pour le potassium, les diagrammes mettent en évidence la présence de KOH en surface de la masse oxydée. A l'intérieur de l'échantillon, l'intensité des raies dûes à KOH diminue et on trouve un oxyde jaune, possédant les raies de α KO_2 et K_2O_2. L'oxyde K_2O n'est pas décelé, mais il peut être présent en petites quantités, mal cristallisé.

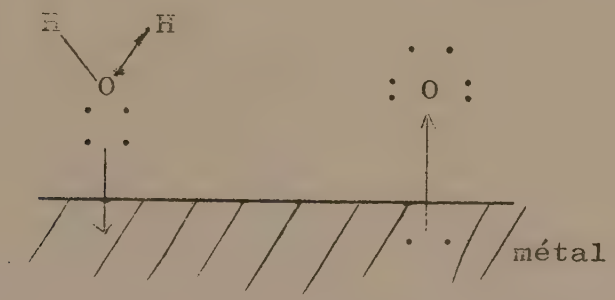
D'ailleurs, selon L.G. MAC KNIGHT et L.O. BROCKWAY (116) la réaction du sodium avec les gaz de l'atmosphère donne Na_2O, mais aucune trace de Na_2O_2, car le premier oxyde est le produit primaire de l'oxydation.

BESSON et TOUZAIN (14 - 23) signalent que les seuls produits détectables aux rayons X sont Na_2O pour le sodium et K_2O_2 pour le potassium.

...

32 Mécanismes

Selon BENARD (114), les mécanismes d'absorption de l'eau et de l'oxygène sont différents. L'oxygène s'unit aux atomes superficiels du métal par une liaison ionique. La face externe du film d'adsorption est chargée négativement tandis que la face interne est chargée positivement. Avec l'eau, l'échange d'électrons procède en sens inverse : l'atome d'oxygène cède au moins partiellement un doublet au métal. La polarité du film d'adsorption est inversée.



Il semble difficile de proposer un mécanisme représentant les divers processus physiques et les réactions chimiques impliquées dans l'oxydation. Tout d'abord, il faut tenir compte de facteurs énergétiques. Mais les variations d'enthalpie libre standard, calculées pour des réactions réversibles simples avec des corps définis ne s'appliquent pas à la formation en interface de traces de produits complexes sous de faibles pressions partielles. Ensuite, les facteurs cinétiques interviennent, plus particulièrement l'adhérence et la texture des films oxydés, la nature différente ou la composition chimique variable des produits formés et les défauts de réseau physiques ou chimiques.

Cependant, à partir des données de la littérature et de nos observations surtout sur l'influence de l'eau, cinq possibilités parmi beaucoup d'autres sont examinées dans le tableau suivant :

...

		Réaction	ΔG°_{298} - 1Kcal/mole*		Cinétique	Remarque
			Na	K		
I	P	$M + O_2 \longrightarrow MO_2$	- 53	- 58		
		$MO_2 + M \longrightarrow M_2O + \underline{O}$	- 38,2	- 20,2	rapide	explosif avec K?
	S	$M + \underline{O} \longrightarrow /MO/$	- 53	- 51	rapide	cas de Na et K
		$/MO/ + M \longrightarrow M_2O$	- 36,6	- 26,2	lent	cas de Na
		$/MO/ + O \longrightarrow MO_2$	+ 1,6	- 6,0	rapide	cas de K
		$2\ /MO/ \longrightarrow M_2O_2$			rapide	
		$\underline{O} + \underline{O} \longrightarrow O_2$				
II	P	$2\ M + O_2 \longrightarrow M_2O_2$	- 108	- 102	rapide	pont - O - O -
	S	$M_2O_2 \longrightarrow M_2O + \underline{O}$			lent	cas de Na
		$M_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2\ MO_2$	+ 3,1	- 12	rapide	cas de K
		$M + O \longrightarrow /MO/$	- 53	- 51	rapide	cas de Na et K
		$/MO/ + M \longrightarrow M_2O$			lent	cas de Na
		$2\ MO \longrightarrow M_2O_2$			rapide	cas de K
III	P	$M + H_2O \longrightarrow /M,H_2O/ \longrightarrow /MO/ + H_2$	- 8,3	- 6,3	rapide	

* Les calculs thermodynamiques sont effectués avec 1/2 O_2 - 1/2 H_2 et 1/2 M_2O_2, au lieu de $\underline{O}$, $\underline{H}$ ou MO et n'ont de ce fait qu'une valeur indicative.

		$[MO] + M \longrightarrow M_2O$	- 36,6	- 26,2	lent	cas de Na
		$[MO] + O_2 \longrightarrow MO_2 + \underline{O}$	+ 1,6	- 6,0	rapide	cas de K
	S	$[MO] + \underline{O} \longrightarrow MO_2$				
		$M + \underline{O} \longrightarrow [MO]$	- 53	- 51	rapide	cas de Na et K
		$2\,[MO] \longrightarrow M_2C_2$			rapide	cas de K
IV	P	$2M + H_2O \longrightarrow M_2O + H_2$	- 73,2	- 52,5	lente (Na) ou rap. (K)	cas de Na et K
		$M_2O + O_2 \longrightarrow M_2O_2 + \underline{O}$	- 15,4	- 25,4	rapide	
		$M_2O_2 + M \longrightarrow M_2O + MO$	- 36,6	- 26,2	lent	
		$M + \underline{O} \longrightarrow [MO]$			rapide	
	S	$2\,MO \longrightarrow M_2O_2$			rapide	cas de K
		$\underline{O} + \underline{O} \longrightarrow O_2$				
		$[MO] + \underline{C} \longrightarrow MO_2$			rapide	
		$[MO] + M \longrightarrow M_2O$			lent	
		$M_2O + H_2O \longrightarrow 2\,MOH$				

V	P	$M + H_2O \longrightarrow [M, H_2O] \longrightarrow MOH + H$	- 35		rapide	
		$MOH + O_2 \longrightarrow MOOH + \underline{O}$			rapide	
		$MOOH \longrightarrow MOH + \underline{O}$				
		$MOOH + M \longrightarrow M_2O_2 + \underline{H}$			rapide	
	S	$\underline{H} + \underline{H} \longrightarrow H_2$				
		$M + \underline{H} \longrightarrow MH$				
		$M + \underline{O} \longrightarrow [MO]$	- 53	- 51	rapide	cas de Na et
		$[MO] + M \longrightarrow M_2O$	- 36,6	- 26,2	lent	cas de Na
		$2\,[MO] \longrightarrow M_2O_2$			rapide	cas de K

Pour chaque mécanisme indiqué, on peut distinguer les actes primaires P, des actes secondaires S. Les différences entre les cinq propositions concernent plus particulièrement les stades P.

Les principales possibilités communes en S concernent l'oxyde /MO/, "dimérisé" en M_2O_2, réduit par le métal, ou oxydé par l'oxygène actif et moléculaire.

Le processus M + $\underline{O}$ ——> /MO/, valable pour les deux métaux alcalins donne un oxyde hypothétique, amorphe ou un composé d'addition intermédiaire. Ce dernier évolue en Na_2O ou en K_2O_2 et KO_2 avec des vitesses différentes.

En outre, l'oxygène actif peut se détruire suivant les réactions :

M + $\underline{O}$ ——> MO

$\underline{O}$ + $\underline{O}$ ——> O_2

De même l'hydrogène actif donne MH ou H_2.

Les stades primaires P_I et P_{II} n'expliquent pas le rôle de l'eau. Le second est proposé par WIELAND (122) qui indique une suite de réactions possibles pour le sodium :

2 Na + O_2 ——> NaO - ONa

Na_2O_2 ——> Na_2O + O

2 Na + O ——> Na_2O

Cette hypothèse avec deux processus trimoléculaires peut s'accepter, car l'un des réactifs est solide. L'apparition de peroxyde et d'hyperoxyde avec le potassium implique que l'oxydation de K_2O_2 en KO_2 se fasse préférentiellement à sa dismutation en oxygène et protoxyde.

Les schéma III, IV et V font intervenir l'eau dans l'acte primaire avec apparition respective de MO, M_2O et MOH. De plus, IV et V mettent en jeu des mécanismes peroxydiques. Afin d'obtenir

...

des indications supplémentaires, nous avons examiné expérimentalement l'influence de l'activation par effluve électrique.

La très faible vitesse d'oxydation du sodium par l'oxygène à 30 v.p.m. d'eau doit s'accélérer sous activation, par exemple avec l'effluve électrique, sous réserve que le film oxydé ne s'oppose pas à la diffusion des particules.

L'ozone naissant peut créer des groupes peroxydiques superficiels et si ces derniers constituent un stade du mécanisme d'oxydation, la vitesse apparente augmentera.

Les résultats obtenus sont représentés figure 47. L'effluve a un effet très sensible, mais sans aucune rémanence. La formation de groupes peroxydiques ne suffit pas à entretenir une oxydation rapide. Si de tels groupes interviennent dans le mécanisme réactionnel, ils sont consommés sans régénération d'autres principes actifs.

L'instabilité de ces groupes est confirmée par le mode de préparation des ozonides qui nécessite de faire agir l'ozone sur l'hydroxyde anhydre et non pas sur le métal ou un oxyde inférieur (39).

Une réaction en chaîne avec des groupes peroxydiques semble donc très improbable, du moins après 20 heures de réaction, et les effets observés peuvent être simplement attribués à la formation d'ozone. La diminution de pression durant l'effluve résulte de la réaction de contraction $2O_2 \longrightarrow 2O_3$, puis de la fixation de l'ozone plus réactif que l'oxygène normal.

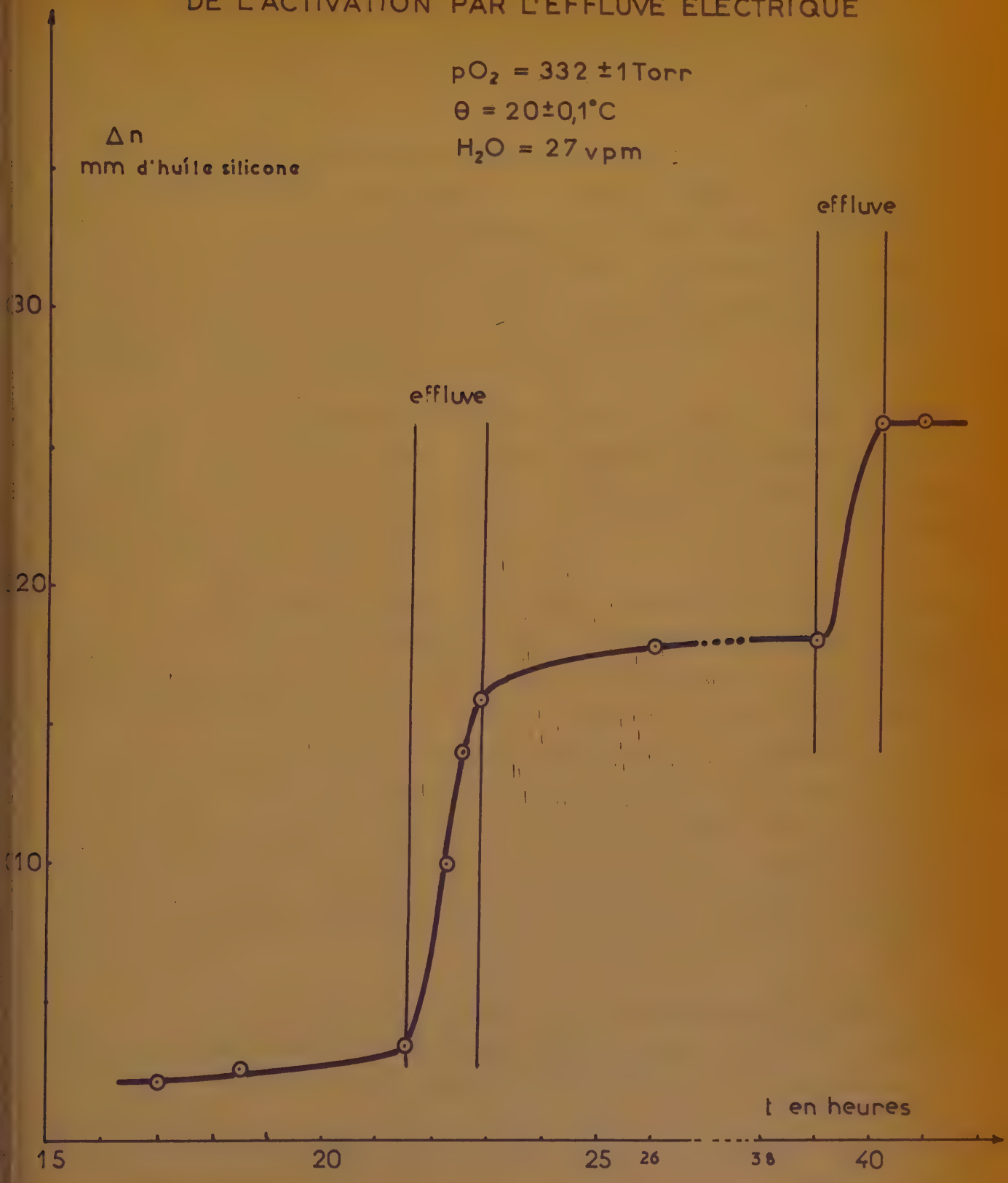
Cet essai ne permet donc pas de proposer un schéma réactionnel de l'oxydation.

Une circulation d'ozone en thermogravimétrie pourrait donner plus de renseignements sans effets parasites. L'introduction d'eau oxygénée à la place de l'eau est envisageable, mais les produits alcalins risquent de favoriser sa décomposition catalytique rapide.

...

Fig. 47

CINETIQUE D'OXYDATION DE Na : INFLUENCE DE L'ACTIVATION PAR L'EFFLUVE ELECTRIQUE



Les données recueillies ne permettent pas de choisir entre les trois derniers schémas dont le dernier paraît le plus probable.

L'hydroperoxyde d'existence discutée pour le sodium est inconnu pour le potassium. Ainsi la réaction MOOH ——> MOH + $\underline{O}$ brutale pour Na à 70°C (39) pourrait être explosive pour K et expliquer certains accidents. L'oxydation du sodium plus lente que celle du potassium s'expliquerait par les réactivités différentes de MOOH et non seulement par la diffusion des réactifs à travers les divers produits filmogènes.

Pour éliminer certaines possibilités, il faudrait doser les traces d'hydrogène dans la phase gazeuse et d'oxygène dans le solide en début d'expérience. Il peut y avoir un atome d'hydrogène par atome de métal oxydé (cas IV et V) ou deux fois plus d'hydrogène que de métal (cas III).

En outre, l'emploi d'oxygène isotopique libre et combiné par exemple O_2^{16} et H_2O^{18} permettrait de préciser la nature du réactif primaire par spectrométrie de masse, sous réserve que les vitesses d'échange isotopique entre les divers produits soient négligeables.

La mise au point de ces microanalyses délicates n'a pu être effectuée dans le cadre de ce travail avec les moyens à notre disposition. Des expériences d'oxydation de lames minces sont également souhaitables pour mettre en évidence des groupes OH superficiels par réflexion IR et caractériser diverses particules par susceptibilité magnétique et résonance paramagnétique électronique.

Enfin, une étude radiocristallographique détaillée, précisant les distances interparticulaires dans les divers solides cristallisés complèterait l'argumentation en faveur d'un mécanisme réactionnel.

...

RESUME - CONCLUSION

Après une revue bibliographique des travaux publiés sur l'oxydation du sodium et du potassium, les possibilités réactionnelles sont brièvement examinées du point de vue thermodynamique et cinétique. Quelques caractéristiques des oxydes ainsi que leur mode d'obtention par synthèse directe sont précisées.

Une deuxième partie expose les conditions expérimentales. La composition des réactifs engagés est donnée et les méthodes de contrôle sont détaillées.

La purification des métaux alcalins par distillation ou par filtration donne des échantillons métalliques de qualité reproductible.

Des alliages Na - K ou K - Ca sont préparés par une technique simple.

L'analyse des réactifs et des produits solides s'effectue par spectrophotométrie de flamme couplée à l'acidimétrie, et pour quelques échantillons par diffraction des rayons X.

La détection et le dosage des impuretés dans l'oxygène nécessite la mise au point de méthodes d'analyses continues et discontinues. L'eau est déterminée par hygrométrie électrolytique plus fidèle et plus sensible que les piles galvaniques ou la chromatographie en phase gazeuse. Cependant, cette dernière méthode convient mieux que la calorimétrie pour l'estimation de l'hydrogène dans le gaz.

Les techniques d'étude cinétiques basées sur des principes différents autorisent des recoupements de résultats toujours souhaitables. Ainsi, la comparaison des données obtenues par manométrie différentielle et par thermogravimétrie selon Mac-Bain conduit à mettre au point une régulation de l'humidité en vase clos.

...

par circulation des gaz sur un hydrate salin.

Enfin, dans une troisième partie, certains phénomènes, après examens des résultats peuvent être interprétés. La thermogravimétrie pseudo-différentielle apporte peu d'indications, car de nombreux facteurs varient simultanément de façon incontrôlable.

La manométrie différentielle, par contre, met en évidence l'influence de la température et des pressions partielles d'oxygène et d'eau. Mais avec cette technique, la sorption de l'eau, ainsi que sa migration sur le verre prennent une grande importance. Aussi, la thermogravimétrie selon Mac-Bain lui est préférable.

Sans circulation des gaz, le potassium s'oxyde selon une loi sigmoïde après une période d'inhibition, généralement de quelques dizaines d'heures.

Avec circulation des gaz, les cinétiques d'oxydation obtenues avec le sodium et le potassium sont linéaires ou pseudo-linéaire. La vitesse augmente avec la teneur en eau de l'oxygène sans différenciation des processus en plusieurs stades.

D'autres séries de manipulations montrent que la consommation d'oxygène augmente normalement avec la pression. D'autre part, la vitesse d'oxydation en fonction de la température varie brusquement au point de fusion du métal, par suite d'une modification de l'état de surface. Les énergies d'activation sont estimées à environ 5,5 Kcal/mole pour le potassium liquide et varient de 16,5 à 10 kcal/mole, en fonction de la température pour le solide.

L'influence de deux impuretés est étudiée sur le potassium. Des teneurs en calcium, variables de 0,1 à 0,2 % n'ont pas d'effet marqué, alors que le sodium affecte nettement l'oxydation lorsqu'il est en quantité suffisante pour modifier l'état physique du mélange.

...

Enfin, quelques mécanismes sont discutés en tenant compte des données de la littérature, de la nature des produits d'oxydation et des résultats obtenus avec l'oxygène humide.

Par ailleurs, un certain nombre d'observations sont transposables à l'étude expérimentale des cinétiques gaz-solides. Les échantillons métalliques doivent avoir des surfaces, des masses et des compositions identiques pour l'étude de leur réactivité dans une atmosphère gazeuse de composition invariable.

BIBLIOGRAPHIE

1 - GAY-LUSSAC et THENARD
Recherches physico-chimiques - Paris - (1811)

2 - E. RENGADE
Thèse - Paris - (1907)

3 - A. JOANNIS
C.R. 110 - 1370 - (1893)

4 - DE FORCRAND
C.R. 127 - 364 et 514 - (1898)

5 - J.V. CATHCART - L.L. HALL et G.B. SMITH
Acta. Met. 5 - 245-8 - (1957)

6 - J.R. ANDERSON - N.J. CLARK
J. Phys. Chem. 67 - 2135-41 - (1963)

7 - C.C. ADDISON - W.E. ADDISON
J. Chem. Soc. 3047-50 - (1955)

8 - F. HABER et H. SACHSE
Z. Physik. Chem. Bodenstein Festband 831-48 - (1931)

9 - J.W. MOYER - W.A. RUGGLES
J. Opt. Soc. Amer. 44 - 86 - (1954)

10 - J.W. MOYER
Phys. Rev. 83 - 877 - (1951)

11 - P.B. LONGTON
Rapport U.K.A.E.A. ICR-TN/C 535 - (1957)

12 - C. TYZACK - B. STEELE et P.B. LONGTON
Rapport U.K.A.E.A. - R - DB (C) TN 79 (1958)

13 - W.H. HOWLAND - L.F. EPSTEIN
Ind. Eng. Chem. 49 - 1931-2 - (1957)

14 - J. BESSON et P. TOUZAIN
C. R. 258 - 3720 - (1964)

...

15 - N. BEKETOV
Bull. Soc. Chem. 37 - 491 - (1882)

16 - P.A. BONNSDORF
Ann. Physik. Chem. 41 - 293 - (1837)

17 - S. LUPTON
J. Chem. Soc. 30 - 565 - (1876)

18 - W. HOLT - W.E. SIMS
J. Chem. Soc. 65 - 432-44 - (1894)

19 - C.A. KRAUS - E.F. WHYTE
J. Am. Chem. Soc. 48 - 1871 - (1926)

20 - W.T. GIBSON
Nature 127 - 13 - (1931)

21 - P.B. LONGTON
Rapport U.K.A.E.A. INGR-TH/C 336 (1956)

22 - J.V. CATHCART - G.P. SMITH
J. Electrochem. Soc. 107 - 141-2 - (1950)

23 - J. BESSON et P. TOUZAIN
C. R. 260 - 916-19 - (1965)

24 - P. TOUZAIN - J. BESSON
Comm. Soc. Chim. Fr. Dijon (mai 1965)

25 - E.K. INALL
Rev. Sci. Instrum. 32 - 1257-8 - (1961)

26 - C.A. KRAUS - E.F. PARMENTIER
J. Am. Chem. Soc. 56 - 2384 - (1934)

27 - E. RINCK et Y. CHASSAING
C.R. 233 - 1196-7 - (1951)

28 - H. OSTERTAG et Y. CHASSAING
C.R. 238 - 684-6 - (1954)

29 - E. RINCK et Y. CHASSAING
C.R. 234 - 958-9 - (1952)

30 - G. HUGUES et R.J. ROACH
Chemical Communications 23 - 600-1 - (1965)

...

31 - M.S. BILL
Chem. and Ind. 812-3 - (1965)

32 - J.F. SHORT
Chem. and Ind. 2132 - (1964)

33 - A.D. BRAZIER
Chem. and Ind. 220 (1965)

34 - OHRMANN
Ber. dtsch. Chem. Ges. 39 - 869 - (1906)

35 - "GMELINS HANDBUCH"
Tome XXII Kalium 8th Edition - (1938)

36 - A. HATTERER et M. THEVENIN
Commun. Soc. Chim. Fr. Mulhouse mai 1965 - Bull. Soc. Chim. 35 (1968)

37 - A. HATTERER et M. THEVENIN

38 - A. HATTERER et M. THEVENIN
Commun. Int. Symposium on the alkali metals - Nottingham (G.B.) 20 juillet 1966.

39 - P. PASCAL
Nouveau traité de Chimie Minérale - Ed. Masson - Paris
Tomme II - 1960

40 - "GMELINS HANDBUCH"
Tome XXI - Natrium - (1965)

41 - P. PASCAL
Nouveau Traité de Chimie Minérale - Ed. Masson - Paris -
Tome XII - 326 - (1960)

42 - E. ZINTL et H.H.V. BAUMBACH
Z. anorg. Chem. 198 - 88-101 - (1931)

43 - R. HALLMANN - J.L. MARGRAVE et S.W. BAILEY
J. Amer. Chem. Soc. 79 - 2979 - (1957)

44 - H. FOPPL
Z. anorg. Chem. 291 - 12-50 - (1957)

45 - P. GEORGE
Discuss Faraday Soc. 2 - 203 - (1947)

...

46 - P. PASCAL
Nouveau Traité de Chimie Minérale - Ed. Masson - Paris
Tome XX - 85 - (1962)

47 - D.H. TEMPLETON et C.H. DAUBEN
J. Am. Chem. Soc. 72 - 2251-4 - (1950)

48 - P. PASCAL
Loc. Cit. Tome II - Potassium - (1963)

49 - R. KOHLMÜLLER
Anal. Chem 4 - 1187 - (1959)

50 - M. VIDAL
D.E.A. Strasbourg - (1967)

51 - W. KLEMM et H.J. SCHARF
Z. anorg. Chem. 303 - 263-82 - (1960)

52 - E. ZINTL - HARDER et DAUTH
Z. Electrochemie 40 - 588 - (1934)

53 - G.F. CARTER, J.L. MARGRAVE et D.H. TEMPLETON
Acta Cryst. 5 - 851 - (1952)

54 - KAZARNOVSKII et RAIKHSTEIN
J. Phys. Chem. 11 - 743 - (1938) et 21 - 245 - (1947)

55 - C.D. HODGMAN
Handbook of Chemistry and Physics - (1959)

56 - H. MAURAS
Const. Equil. Syst. Chim. Hautes Temp. Masson - Paris (1959)

57 - LANDHOLT - BORNSTEIN
Tabellen Kalorisches Zustandgrössen.

58 - O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS
La thermochimie en métallurgie - Gauthiers-Villars - Paris
(1947)

59 - C.C. ADDISON, R.J. PULHAM et R.J. ROY
J. Chem. Soc. 941 - 4895-901 - (1964)

60 - J. MOREAU
La corrosion sèche des métaux et des alliages aux température
élevées.
Cours postuniversitaires de formation professionnelle des
cadres - Paris - (1965)

...

61 - N.B. PILLING et R.E. BEDWORTH
J. Inst. Met. 1 - 529 - (1923)

62 - W.H. ROWLAND et L.F. EPSTEIN
Handling and uses of the alkali metals (Amer. Chem. Soc.)
35 - (1957)

63 - R. DARRAS et L. CHAMPEIX
Rapport C.E.A. n° 835,4 - (1960)

64 - A. HATTERER
Conf. Symposium intern. Met. alcalins Juillet 1966 - Nottingham

65 - W.H. BRUGGEMANN et B.G. VOORHEES
USP 2745 552 (1953-56) - USP 2815 277 (1955-57)
KAPL 612 (Oct. 1951)

66 - L. CHAMPEIX
Journées de la corrosion nucléaire - Paris (Fev. 1966)
Ed. C.P.T.

67 - R. DARRAS
Energie nucléaire 3 (2) - 128 - (1961)

68 - I.L. GRAY - R.L. NEAL - B.G. VOORHEES
Nucléonics 14 - 34 - (1956)

69 - G.W. HORSLEY
A.E.R.E. - M/R Nr 1152 (1953)

70 - A. HEROLD
Thèse - Paris - (1950)

71 - B. BOHMER et W.KLEMM
Z. anorg. Chem. 243 - 243-78 - (1939)

72 - E. RINCK
C.R. 197 - 1217 - (1934)

73 - F. LAVES et H.J. WALLBAUM
Z. anorg. Chem. 250 - 116 - (1942)

74 - W. KLEMM et D. KUNZE
Conf. Int. Symp. Met. Alc. - Nottingham (Juillet 1967)

75 - W. HUME - ROTHERY
Phil. Mag. (7) 4 - 1045 - (1927)

...

76 - "GMELING HANDBUCH"
Tome Calcium (1938)

77 - L.P. PEPKOWITZ et W.C. JUDD
Anal. Chem. 22 - 1283 - (1950)

78 - L.P. PEPKOWITZ et W.C. JUDD
Anal. Chem. 26 - 246 - (1954)

79 - D.D. WILLIAMS et R.R. MILLER
Anal. Chem. 23 - 1865 - (1951)

80 - L. CHAMPEIX, R. DARRAS et J. DUFLO
J. Mat. Nucl. 2 - 113 - (1959)

81 - H. STEINMETZ et B. MINUSHKHIN
Rapport N.D.A. 2154-6 - (1961)

82 - G. NAUD
Rapport C.E.A. - R 2583 - (1964)

83 - G. CONSTANT
Thèse - Strasbourg - (1964)

84 - A. BERTON
Bull. Soc. Chim. Fr. 1453 (1959)

85 - I. LANGMUIR
U.S. Patent 1.273-629. Cité par A.L. REIMANN - Techniques du vide . Dunod - Paris 224-5 - (1956)

86 - MOYSES et F. BLOC
Communication privée

87 - R. AUBEAU, L. CHAMPEIX et J. REISS
J. of Chromato 16 - 7-21 - (1964)

88 - R. AUBEAU et L. CHAMPEIX
Ind. Atom. n° 11-12 - 78 - (1960)

89 - M. VIDAL et A. HATTERER
Communication privée

90 - G. COHN
Anal. Chem. 19 - 832 - (1947)

...

91 - A. HATTERER et H. KESSLER
Bull. Soc. Chim. Fr. 404 - (1961)

92 - A. HATTERER - G. CONSTANT et F. FISCHER
Rev. Sci. Inst. à paraître

93 - P. PASCAL
loc. Cit. Tome V - 80-91 - (1932)

94 - P. PASCAL
loc. Cit. Tome III - 545-8 - (1957)

95 - D. MAC KIE
J. Chem. Soc. 2870-89 - (1928)

96 - J. DEWAR
Pr. Roy. Soc. 74 - 122-7 - (1905)

97 - LE CHATELIER
Bull. Soc. Chim. Fr. (2) 48 - 342 - (1887)

98 - J. KENDHAL et J.F. FUCHS
J. Am. Chem. Soc. 44 - 479 - (1922)

99 - F.G. KEYES et H. HARA
J. Am. Chem. Soc. 44 - 479 - (1922)

100 - A.F. BENTON et L.C. DRAKE
J. Am.Chem. Soc. 56 - 255 - (1934)

101 - R. FAIVRE
C.R. Acad. Sci. 210 - 398 - (1940)

102 - G.N. LEWIS
Z. Phys. Chem. 52 - 310 - (1905)

103 - E.H. MADSEN
Z. anorg. Chem. 79 - 200 - (1913)

104 - H.L. RILEY et H.B. BAKER
J. Chem. Soc. 2527 - (1926)

105 - P. PASCAL
Loc. cit. Tome III 552 - (1957)

106 - P. PASCAL
Loc. cit. Tome III 781 - (1957)

...

107 - J.A. HEDVALL et N.V. ZWEIGBERGH
Z. anorg. Chem. 108 - 119 (1919)

108 - P.A. FAETH et A.F. CLIFFORD
J. chem. Educ. 40 - 150 - (1963)

109 - W.H. SODEAU
J. Chem. Educ. 81 - 1066 - (1902)

110 - J.W. MAC-BAIN et A.M. BAKR
F.Am. Chem. Soc. 48 - 690-5 - (1926)

111 - LANDHOLT - BORNSTEIN
Tabellen

112 - International Critical Tables
Tome VII - 301-2 - (1930)

113 - F. BARKET
Bull. Soc. Chim. Fr. 160 - 376 - (1958)

114 - J. BENARD
L'oxydation des métaux - Gauthiers-Villars - Paris (1962)

115 - L. HACKSPILL - J. BESSON et A. HEROLD
Chimie Minérale P.U.F. Paris Tome II 401

116 - J. BERKOVITZ - J. MARGRAVE - W.A. CHUPKA et G.D. BLUE
J. Phys. Chem. 63 - 644 - (1959)

117 - M. SITTIG
Sodium, Its Manufacture, Properties and Uses ACS Monograph
n° 133 - Rheinhold Pub. Co. New-York (1956)

118 - D.D. WILLIAMS
MRL Rpt Nr 3894 - (1951)

119 - F.C. WICKEL - W. LOBEL
G.P. 307 175 - (1917/19)

120 - J. BESSON et A. PELLOUX
Comm. Soc. Chim. Fr. Mulhouse (mai 1966)

121 - J. BESSON et A. PELLOUX
C.R. Acad. Sci. 262 - 1579 - (1966)

122 - H. WIELAND
Congrès Solvay 68 - (1935)